13 Mr Bouis, préparateur-agrégé de l'école de Pharmacie

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DES ALTÉRATIONS

QUE SUBISSENT QUELQUES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES

SOUS L'INFLUENCE DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,

Le mardi 31 mai 1859,

Pour obtenir le titre de Pharmacien de première classe,

PAR PIERRE-ADOLPHE **SOULÉS**,

NÉ A LA ROMIEU (GERS),

Ex-pharmacien interne des hôpitaux de Paris,
Membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques,
de la Société chimique de Paris,
de la Société botanique de France,
médaille de bronze des hôpitaux.



PARIS.

E. THUNOT ET Cᵉ, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1859

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DES ALTÉRATIONS

QUE SUBISSENT QUELQUES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES

SOUS L'INFLUENCE DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

le mardi 31 mai 1859,

Pour obtenir le titre de Pharmacien de première classe,

PAR

PIERRE-ADOLPHE **SOULÉS**,

Né à La Romieu (Gers),

EX-PHARMACIEN INTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS,

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES,

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS,

DE LA SOCIÉTÉ BOTANIQUE DE FRANCE,

MÉDAILLE DE BRONZE DES HÔPITAUX.



PARIS.

E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1859

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Guibourt, Secrétaire, Agent comptable.
Regnauld, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM. Bussy.	Chimie.
Gaultier de Claubry.	Chimie.
Lecanu.	Pharmacie.
Chevallier.	Pharmacie.
Caventou.	Toxicologie.
Guibourt.	Histoire naturelle des médicaments.
Chatin.	Botanique.
Valenciennes.	Zoologie.
J. Regnauld.	Physique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Bouchardat.
Gavarret.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. Figuier.
Robiquet.
Reveil.
Lutz.

MM. L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE

DE MON PÈRE ET DE MA MÈRE,

Regrets éternels !

A MON EXCELLENT FRÈRE.

A MES PARENTS.

A MES ANCIENS COLLÈGUES ET AMIS

DE LA PITIÉ ET DE LA SALPÊTRIÈRE.

A MES AMIS.

A M. LARROQUE,

NOTAIRE HONORAIRE,

Je suis heureux de pouvoir vous remercier ici de toutes les bontés que vous avez eues pour moi et de l'intérêt que vous n'avez cessé de me témoigner.

A M. VÉE,

PHARMACIEN,

ANCIEN MAIRE DU CINQUIÈME ARRONDISSEMENT,

INSPECTEUR DE L'ADMINISTRATION DE L'ASSISTANCE PUBLIQUE,

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS, ETC.,

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,

Veuillez agréer, cher maître, l'expression de ma profonde reconnaissance pour les excellentes leçons que j'ai puisées chez vous et la bienveillance dont vous avez bien voulu m'honorer pendant le cours de mes études.

A MON PREMIER MAITRE

M. LAGO,

PHARMACIEN A CONDOM.

A M. REVEIL,

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE DE PHARMACIE ET A L'ÉCOLE DE MÉDECINE,
PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL DES ENFANTS,
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE, DE LA SOCIÉTÉ BOTANIQUE DE FRANCE,
DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES, ETC.,

Son élève reconnaissant.

A LA MÉMOIRE DE M. GUIART,

PHARMACIEN EN CHEF DE LA PITIÉ.

A M. HÉBERT,

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL DES CLINIQUES.

Je prie M. LUTZ, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, professeur agrégé à l'École de pharmacie, d'agréer mes remercîments sincères pour le bienveillant intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

A MON EXCELLENT MAITRE

M. FERMOND,

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HOSPICE DE LA SALPÊTRIÈRE,
VICE-PRÉSIDENT DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES,
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ BOTANIQUE DE FRANCE, ETC.,

Son élève reconnaissant et dévoué.

A M. GAVARRET,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE, ETC.

DES ALTÉRATIONS

QUE SUBISSENT QUELQUES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES,

SOUS L'INFLUENCE DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.



INTRODUCTION.

En prenant pour sujet de ma thèse inaugurale l'étude si complexe et encore si peu connue des modifications qui s'opèrent dans la nature des substances médicamenteuses, sous l'influence de l'air atmosphérique, je ne me suis point dissimulé que ma tâche serait difficile à remplir, et laisserait inévitablement des lacunes nombreuses ; il y a peut-être d'autant plus de témérité de ma part à aborder un semblable sujet, que je n'ai à consigner ici aucun fait personnel qui soit digne de fixer l'attention. Mais frappé depuis longtemps déjà du peu de développement que cette partie des sciences pharmaceutiques trouvait dans les ouvrages classiques, vivement pénétré d'ailleurs de l'importance d'un pareil sujet, j'ai pensé qu'il serait peut-être intéressant de réunir en un faisceau un grand nombre de faits qui se trouvent épars dans les livres de science, et qui n'ont été jusqu'à ce jour l'objet d'aucun travail spécial.

Je n'ai pas la prétention d'avoir consigné ici toutes les observations aussi curieuses qu'intéressantes qui ont été publiées sur ce sujet ; j'ai voulu seulement exposer les traits les plus saillants des phénomènes ou des modifications dont quelques substances médicamenteuses devenaient le siége lorsqu'elles étaient abandonnées à l'action des agents extérieurs.

Cette étude me paraît d'une haute importance à cause des enseignements nombreux que la pratique peut en retirer. N'est-ce pas en effet gravement compromettre la bonne préparation d'un grand nombre de médicaments que de ne pas avoir sans cesse présentes à l'esprit les conditions nécessaires à leur conservation? N'est-ce pas seulement à ce prix que les médicaments pourront présenter une composition constante et produire les effets thérapeutiques qu'on peut en attendre? Qui ne conçoit qu'en négligeant ces circonstances on puisse apporter dans leur nature des modifications profondes, modifications qui souvent convertissent un poison en un corps inerte, un corps inerte en un poison? Par exemple, ne sait-on pas que le cyanure de potassium, doué, quand il est pur, de propriétés très-énergiques, peut, sous l'influence de l'air humide, se transformer, au bout d'un certain temps, en carbonate de potasse, et perdre en partie ses propriétés toxiques? Ne sait-on pas que, dans les mêmes circonstances, les sulfures de fer, dont on a préconisé l'emploi comme antidotes des poisons métalliques, se transforment rapidement en sulfates de fer et acquièrent alors des propriétés nouvelles?

Je pourrais ainsi multiplier ces exemples : mais les faits que je viens de citer démontrent suffisamment, je pense, combien il importe de se tenir en garde contre toutes les circonstances défavorables à la conservation des substances médicamenteuses.

Qu'il me soit permis, avant d'entrer en matière, de bien déterminer le sens dans lequel j'ai dirigé mon travail et le but que je me suis proposé. Je n'examinerai ici que les altérations qu'un certain nombre de substances médicamenteuses sont susceptibles d'éprouver lorsqu'elles sont abandonnées à l'influence des agents extérieurs, dans les circonstances normales de température et de pression. Je tâcherai autant que possible d'indiquer les moyens à employer pour se mettre à l'abri des causes altérantes, plaçant ainsi le remède à côté du mal, et n'ayant pour unique ambition que de m'attirer la bienveillance de mes juges en leur présentant un travail dont le but est essentiellement pratique, et qui eût pu ne pas être dépourvu de quelque intérêt s'il eût été confié à des mains plus habiles.

Mon travail se trouve naturellement divisé en trois parties principales : dans la première j'étudierai l'action de l'air sur les substances médicamenteuses fournies par le règne végétal; dans la seconde, sur celles fournies

par le règne animal; enfin, dans la troisième, j'étudierai les produits d'origine minérale.

Je dirai d'abord quelques mots de l'histoire chimique de l'air.

Les anciens considéraient l'air comme un élément: et ce ne fut que vers la fin du siècle dernier que deux illustres chimistes, Scheèle et Lavoisier, en déterminèrent la composition, et découvrirent dans l'air l'existence de deux corps doués de propriétés différentes, dont l'un, l'oxygène, propre à la combustion et à la respiration, fut tour à tour appelé *air du feu*, *air vital*, *air empyréal*, *air déphlogistiqué;* l'autre, l'azote, impropre à la combustion et à la respiration, fut successivement désigné sous les noms de *moffette atmosphérique*, *gaz nitrogène*, *gaz alkaligène*.

Il n'entre pas dans le cadre de mon travail de faire ici l'histoire chimique de l'air : je dirai seulement que cette découverte, l'une des plus importantes du siècle dernier, eut la plus heureuse influence sur les progrès et le développement des sciences chimiques, et fut pour ainsi dire le principe de toutes les autres découvertes modernes.

La chimie n'avait consisté jusqu'à cette époque qu'en un grand nombre de faits épars et sans suite, basés la plupart, il est vrai, sur l'observation des chimistes, mais recevant de chacun d'eux des explications nombreuses et variées, qui toutes venaient se perdre en vaines hypothèses.

La découverte de Lavoisier ouvrit à la chimie une voie nouvelle, la voie de l'expérimentation, et bientôt on vit disparaître et s'écrouler ces mille et une théories, quelquefois ingénieuses, souvent fantastiques, qui composaient tout le bagage scientifique des anciens.

Que devint, par exemple, ce principe subtil et insaisissable que Stahl appelait *phlogistique*, et auquel il attribuait les propriétés combustibles des corps? que devint alors ce résidu de la calcination des métaux que l'on désignait sous le nom générique de *chaux?* que devint aussi cette ancienne langue chimique, dans laquelle presque chaque mot avait été enfanté par l'amour du mystère?

Quand la chimie, entrée dans la voie de l'analyse, ne procéda plus que la balance à la main, les diverses modifications que l'action de l'air atmosphérique apporte dans la nature des corps purent dès lors être rapportées à leur véritable origine; les phénomènes de la combustion et de la calcination des métaux, qui avaient si longtemps excité la sagacité des savants

et donné lieu à des théories si diverses, trouvèrent alors une explication facile et réelle; les dénominations impropres et mystérieuses sous lesquelles les corps avaient été jusqu'alors désignés furent abandonnées, et remplacées par des mots nouveaux qui rappelèrent pour la plupart la nature des éléments auxquels les corps chimiques devaient leur origine, et qui vinrent successivement se grouper dans une nomenclature méthodique.

La chimie, ainsi renouvelée, fit de grands et rapides progrès, et l'histoire chimique de l'air, cause première de la grande révolution qui venait de s'opérer, acquit tous les jours une importance nouvelle.

Rangé par les anciens au nombre des éléments, n'intervenant dans aucune de leurs réactions, sans utilité, sans but, l'air atmosphérique fut bientôt reconnu comme un agent indispensable aux principaux phénomènes de la nature.

On sut en effet qu'il est l'agent essentiel de la respiration, c'est-à-dire de la vie; que les végétaux comme les animaux soustraits à son influence meurent, qu'ils se putréfient ensuite à son contact, et sont ainsi rendus, sous la forme de gaz, à l'atmosphère, d'où ils proviennent;

Que certaines substances azotées, susceptibles de déterminer la transformation des matières amylacées en sucre, ou des matières sucrées en alcool et en acide carbonique, n'acquéraient cette propriété qu'après avoir été modifiées par le contact de l'air ou de l'oxygène, l'un de ses éléments;

Que le vin, l'alcool, soumis à son influence, changeaient de nature et se transformaient finalement en acide acétique;

Qu'indépendamment d'une matière azotée qui, agissant comme ferment, provoque la décomposition du bois, l'influence alternative de l'air et de l'humidité en hâte la destruction; et n'est-il pas permis de dire que les procédés aujourd'hui en usage pour la conservation des bois constituent une des applications les plus importantes de la chimie à l'industrie ?

On put aussi se rendre compte de la formation de ces grandes nitrières naturelles, lorsqu'on vit que dans certaines circonstances, les deux principaux éléments de l'air, l'oxygène et l'azote, pouvaient se combiner et former de l'acide azotique qui, entraîné dans le sol, venait y former des azotates alcalins ou terreux; et n'est-ce pas d'ailleurs sur la connaissance de ces faits que sont basés les procédés que l'on emploie pour la nitrification artificielle ?

N'est-ce pas également à la connaissance de l'histoire chimique de l'air qu'il faut rapporter ces ingénieux procédés d'aérage et de ventilation dont les arts, l'économie domestique, l'hygiène ont si heureusement profité ; ainsi que les procédés de conservation des substances alimentaires et médicamenteuses qui rendent tous les jours des services importants à l'industrie et à la pharmacie?

Enfin n'est-ce pas encore son mode d'action que l'on met à profit : dans les arts, pour la préparation d'un grand nombre de produits, tels que les acides sulfureux et sulfurique, l'acide arsénieux, la céruse, la litharge, l'indigo, le sulfate de fer, le cyanure de potassium, etc.; en pharmacie, pour la préparation de l'oxyde de zinc, des fleurs argentines d'antimoine, de l'éthiops martial, du safran de mars apéritif, etc.?

On apprit ainsi à connaître une foule de combinaisons que les éléments de l'air formaient avec les substances terreuses, et le vide immense que les anciens chimistes cherchaient à déguiser par quelques suppositions fut peu à peu comblé.

J'aurais pu de cette manière suivre le rôle important que l'air exerce dans un grand nombre de phénomènes; mais j'ai hâte d'arriver à mon sujet, craignant déjà de m'en être un peu trop écarté.

Les deux principaux éléments de l'air sont, ainsi que je l'ai dit précédemment, l'oxygène et l'azote; mais outre ces deux principes, l'air, dans les circonstances ordinaires, contient de 3 à 6 dix-millièmes d'acide carbonique et de 6 à 9 millièmes de vapeur d'eau.

On y a encore constaté la présence de l'acide azotique et de l'ammoniaque (*Scheèle*), d'une substance carbonée autre que l'acide carbonique (*de Saussure*), d'une matière hydrogénée autre que l'eau (*Boussingault*), d'une petite quantité d'iode (*Chatin*) ; d'un corps auquel enfin on a donné le nom d'*ozone* (*Schœnbein*) qui ne serait que de l'oxygène modifié sous l'influence de l'électricité, et qui dans ces circonstances aurait acquis une activité très-grande. Enfin on admet généralement l'existence dans l'air de ces corps microscopiques qui, considérés comme de véritables germes, seraient le principe de ces végétations cryptogamiques que d'autres considèrent au contraire comme le résultat d'une génération spontanée.

Quoi qu'il en soit, ces différents principes resteront pour la plupart étrangers aux réactions qui vont nous occuper, et nous nous contenterons

d'étudier les différents rôles de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique et de l'eau atmosphériques.

J'ai déjà donné un aperçu général du mode d'action de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique dans quelques réactions où ces éléments prenaient part; mais je dois dire ici que les propriétés chimiques de l'air seraient entravées dans le plus grand nombre des cas, s'il n'entrait dans sa composition une certaine quantité de vapeur d'eau.

La respiration qui n'est, comme on le sait, qu'une combustion lente qui s'opère dans notre organisme, deviendrait impossible s'il arrivait aux poumons un air complétement dépourvu d'humidité.

Le fer, qui s'oxyde si promptement dans l'air humide, pourrait se conserver indéfiniment dans un air parfaitement sec.

Les principes si complexes des êtres organisés, qui, une fois soustraits à l'influence des agents extérieurs, se résolvent finalement en eau, en acide carbonique et en ammoniaque, ne subiraient pas cette décomposition si l'eau n'intervenait dans ces diverses réactions. C'est, du reste, sur l'élimination de l'humidité que sont basés les procédés de conservation des matières organiques.

Nous étudierons maintenant, dans les trois règnes de la nature, les substances qui nous intéressent le plus à cause de leurs applications pharmaceutiques.

PREMIÈRE PARTIE.

SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES FOURNIES PAR LE RÈGNE VÉGÉTAL.

Feuilles, fleurs, etc. — La plupart des végétaux ou des parties de végétaux que le pharmacien doit avoir dans son officine, tels que les feuilles, les fleurs, les écorces, les tiges, les racines, les graines, ont besoin, pour être conservés, d'être soumis à la dessiccation.

Celle-ci, comme on sait, a pour but d'en séparer l'eau de végétation, qui est sans contredit l'agent le plus actif de leur décomposition, et dont la présence ne tarderait pas à déterminer dans la nature de ces diverses substances des modifications plus ou moins profondes que nous étudierons bientôt.

Sans entrer dans les détails de cette opération dont je n'ai pas à m'occuper ici, je dirai cependant que chaque plante ou partie de plante exige, pour être desséchée, des soins particuliers qui seront indiqués par sa nature même, et que la dessiccation sera toujours d'autant meilleure qu'elle sera plus prompte : *eo melius quanto citius*, comme disaient les anciens.

Il ne faudrait pas croire néanmoins que la dessiccation, pour si parfaite du reste qu'elle puisse être, fût suffisante pour assurer la conservation des plantes. Celles-ci, en effet, après avoir subi cette première opération, sont susceptibles de s'altérer d'une manière sensible, et même de subir une décomposition complète, lorsqu'elles sont abandonnées à l'action des agents extérieurs.

L'eau, ou plus simplement l'humidité empruntée à l'air ambiant, détruit leur cohésion, ramollit les tissus, dissout les parties mucilagineuses et albumineuses, favorise le développement des moisissures et autres végétaux parasites, et dispose ainsi les substances organiques à subir la fermentation putride, et par suite la décomposition complète qui en est toujours le résultat.

Le présence de l'air est indispensable pour que ces différents phénomènes puissent se produire : son élément comburant, l'oxygène, forme de l'acide carbonique avec le carbone des substances organiques, de l'eau avec leur hydrogène, pendant que leur azote se dégage à l'état d'ammoniaque, après s'être combiné à une certaine quantité d'hydrogène.

Cette oxydation toujours lente, et que, pour ce motif, Liebig a appelée *érémacausie*, s'opère presque toujours avec dégagement de chaleur, et se propage souvent avec une telle facilité qu'il suffit qu'elle soit commencée en un point quelconque de la substance pour qu'elle gagne bientôt toute la masse. Il n'est pas rare, dans ces circonstances, que la chaleur développée devienne assez intense pour déterminer l'inflammation des végétaux entassés.

C'est à cette cause qu'il faut rapporter les incendies spontanés dont les sainfoins et autres fourrages secs nous offrent des exemples assez fréquents.

S'il est vrai que les plantes ne subissent que très-rarement, pour ne pas dire jamais, une décomposition aussi complète dans nos pharmacies, du moins pourrait-il arriver que des substances de cette nature fussent oubliées et abandonnées dans un endroit humide, et que toutes les circonstances favorables à leur putréfaction se trouvant réunies, les végétaux éprouvassent alors les différentes modifications que je viens de signaler.

Il est donc très-important, aussitôt que les végétaux auront été convenablement desséchés, de les soustraire à l'influence de l'air et de l'humidité ; mais ce sont surtout les feuilles et plus encore les fleurs qui, en raison de leur facile altérabilité, demandent pour leur conservation des soins particuliers.

On remarque en général que les plantes, même les plus odorantes, ne présentent après leur dessiccation que peu ou point d'odeur, et qu'elles ont besoin d'être ramollies soit à l'air, soit dans les vases qui les contiennent, pour reprendre l'odeur qui leur est propre.

C'est ainsi que le *galium à fleurs jaunes*, à peu près inodore quand il sort de l'étuve, acquiert en se ramollissant une odeur de miel très-agréable.

Mais cette exposition à l'air ne doit être que de courte durée : sans cela, les plantes continuent à absorber de l'humidité, et ne tardent pas à éprouver des altérations qui se manifestent par la perte de leur couleur et de leur

odeur. C'est ainsi que l'on voit les feuilles de ciguë, de mercuriale, de jusquiame, de morelle, de pariétaire, de pensées sauvages, d'oranger, de rue et de sabine jaunir et prendre insensiblement une couleur de feuilles mortes; la fumeterre, la mélisse, la véronique, la buglosse et la bédoine devenir noires ; les plantes aromatiques en général, et plus particulièrement les labiées, se dépouiller peu à peu de leur huile volatile, en même temps qu'elles changent d'aspect et perdent leurs propriétés.

Les mêmes inconvénients se présentent quand on fait dessécher les plantes lentement à l'ombre, surtout quand elles renferment une grande quantité d'eau de végétation, telles que la mauve, le bouillon blanc, la bourrache, la jusquiame, la belladone, etc.

Il est donc important, pour que ces feuilles soient susceptibles d'une bonne conservation, de les priver le plus promptement possible de leur eau de végétation, et de les renfermer ensuite dans des vases à la fois imperméables à l'air et à la lumière. Nous savons, en effet, que ce dernier agent les altère d'une manière sensible et détruit leur couleur.

Les vases qui conviendraient le mieux à la conservation de ces substances seraient évidemment des vases de porcelaine, de faïence, de grès, ou mieux encore de verre noir, que l'on tiendrait hermétiquement fermés; mais d'un côté la fragilité de ces vases, d'un autre le peu de capacité qu'on est dans l'habitude de leur donner, s'opposent généralement à leur emploi.

Quand on a à conserver des quantités un peu considérables de ces matières, on se sert assez avantageusement de boîtes ou de caisses en bois, peintes à l'extérieur et garnies intérieurement de papier collé à l'amidon, que l'on a eu soin d'imprégner par avance d'une solution d'aloès ou d'alun, pour se mettre, autant que possible, à l'abri des insectes.

De plus, ces caisses devront être placées dans un endroit sec, et exposées le moins possible à l'action de la lumière solaire.

Quoi qu'il en soit, on peut établir d'une manière générale que les plantes devront être renouvelées lorsqu'elles auront perdu leur couleur et l'odeur qui leur est propre : cette perte, en effet, est un indice certain de leur altération, et doit les faire rejeter de l'usage médical.

Les fleurs sont d'une nature encore plus altérable que les feuilles et demandent pour leur conservation des soins particuliers qu'il est important de ne pas négliger.

Abandonnées à l'action des agents extérieurs ou conservées dans des vases à la fois perméables à l'air et à la lumière, les unes se décolorent, comme la violette, la buglosse, la petite centaurée, la rose de Provins, le coquelicot ; d'autres, comme le tussilage et le pied-de-chat, attirent rapidement l'humidité de l'air, subissent comme une espèce de végétation insensible, et se réduisent en duvet ; le bouillon blanc, le caille-lait, la bourrache noircissent ; le semen-contra et le houblon perdent leur odeur ; la mauve rougit d'abord et se décolore ensuite ; la fleur de camomille jaunit ; l'ortie blanche moisit en même temps qu'elle se colore en jaune ; la feuille de pêcher moisit et devient blanche ; toutes, en un mot, éprouvent dans les mêmes circonstances des altérations plus ou moins analogues ; quelques-unes même sont tellement altérables que la dessiccation suffit quelquefois pour amener leur décoloration. Cet effet est dû, sans aucun doute, à l'action de la lumière solaire : aussi recommande-t-on d'envelopper ces plantes avec du papier gris, pendant leur dessiccation.

Les fleurs devront donc, autant que possible, être conservées à l'abri de l'air et de la lumière, avec les mêmes soins, du reste, que ceux que nous avons indiqués précédemment en parlant des feuilles. Quelques-unes cependant sont susceptibles d'une conservation beaucoup plus longue lorsqu'elles sont fortement tassées dans des caisses en bois, de manière à être renfermées sous un très-petit volume : telles sont les fleurs de mauves, de violettes, de bouillon blanc. C'est par ce moyen que l'on conserve en Allemagne, en Angleterre, et même aujourd'hui en France, le houblon destiné à la fabrication de la bière.

Je ne m'occuperai pas ici des écorces, des tiges ni des racines, qui, à part l'inconvénient qu'elles présentent d'être facilement piquées par les insectes, sont généralement d'une conservation facile lorsqu'elles ont été desséchées avec soin, et qu'on leur applique, du reste, les procédés de conservation précédemment indiqués. Quelques-unes cependant parmi ces substances, telles que les racines de raifort et de réglisse, perdent leurs propriétés par la dessiccation, et ne doivent être employées qu'à l'état de fraîcheur. On les conserve pendant quelque temps en bon état en les enterrant dans du sable bien sec ; on peut conserver de la même manière les crucifères, qui, en se desséchant, perdent la propriété de fournir l'essence sulfurée qu'elles présentent à l'état de fraîcheur.

Les semences huileuses employées en pharmacie, telles que les semences de ricin, de croton, d'épurges, d'amandes douces, s'altèrent également d'une manière sensible sous l'influence des agents extérieurs; elles se dessèchent de plus en plus, acquièrent une odeur rance, deviennent jaunâtres à l'intérieur, ridées à la surface, molles et pliantes comme de la corne : en cet état elles sont âcres et irritantes, et doivent être rejetées de l'usage médical.

On peut les conserver très-longtemps sans qu'elles subissent la moindre altération, si l'on a le soin de les dessécher et de les conserver dans leurs coques ligneuses.

Parmi les fruits, les dattes et les jujubes sont à peu près les seuls que le pharmacien ait à conserver dans son officine.

Ces fruits sont d'une conservation difficile, parce que le sucre qu'ils contiennent attire d'une part les insectes, et de l'autre l'humidité de l'air, qui ne tarde pas à y déterminer la fermentation. Ces fruits doivent être conservés dans des boîtes en bois ou dans des bocaux parfaitement bouchés, et placés dans un endroit qui ne soit ni trop sec ni trop humide.

Des sucs. — Je passerai maintenant en revue les diverses altérations qu'éprouvent, sous l'influence de l'air, les différents produits liquides naturellement contenus dans les végétaux, auxquels on donne le nom de sucs.

Je commencerai par les sucs aqueux, et parmi ceux-ci je ne m'occuperai que des sucs acides, les seuls, du reste, que l'on ait à conserver dans les pharmacies.

Les sucs acides sont essentiellement caractérisés par la présence d'un acide végétal à l'état de liberté; il entre aussi constamment dans leur composition du sucre incristallisable, ainsi qu'une matière azotée susceptible de déterminer la fermentation alcoolique lorsqu'elle a été modifiée par le contact de l'air ou d'un de ses éléments, l'oxygène, ainsi que l'ont démontré les expériences déjà anciennes de Gay-Lussac.

Si donc on abandonne au contact de l'air un suc acide quelconque, le suc de groseilles, par exemple, on ne tarde pas à observer des changements remarquables qui s'opèrent dans sa nature : on le voit d'abord se troubler et changer de couleur; bientôt l'acide carbonique provenant du dédoublement du sucre en acide carbonique et en alcool, se dégage, soulève le pa-

renchyme et l'élève à la surface. D'un autre côté, l'alcool resté dans la liqueur y détermine à son tour des changements considérables : la matière gélatineuse ou pectine qui fait partie de la composition du suc est transformée en acide pectique et précipitée ; la matière colorante, qui n'était qu'en suspension dans l'eau, est dissoute par l'alcool. Enfin ce dernier détermine bientôt la précipitation du ferment lui-même ; tout le sucre est alors converti en alcool et en acide carbonique, et la fermentation s'arrête.

Le suc ainsi modifié perd le parfum qui lui est propre et contracte une odeur vineuse peu agréable ; si en cet état il continue à subir l'influence de l'air, il ne tarde pas à s'y développer de l'acide acétique, dû à l'oxydation de l'alcool, sous l'influence des matières organiques.

Pour ne pas laisser de doute sur l'action que j'attribue à l'air dans le phénomène qui nous occupe, je dois dire que cet agent n'est indispensable, ainsi que l'a observé Gay-Lussac, que pour commencer l'action, et que la matière azotée, une fois qu'elle a été modifiée par le contact de l'air, constitue un ferment analogue à la levûre de bière, et qui peut comme celle-ci déterminer la fermentation alcoolique, sans qu'il soit besoin de l'intervention de l'oxygène atmosphérique.

L'action que la présence de l'air exerce dans ce curieux phénomène est toute mystérieuse et a été interprétée de bien des façons différentes ; mais ce qui est bien acquis à la science, c'est que le ferment agit par sa seule présence, qu'il n'emprunte ni ne cède rien à la matière dont il détermine la décomposition.

Dans la pratique, on profite de la propriété qu'ont les sucs acides de pouvoir fermenter spontanément pour opérer leur clarification; mais dans ce cas, on arrête la fermentation avant que tout le sucre ait été converti en alcool et en acide carbonique, afin d'éviter l'odeur désagréable qu'une fermentation plus complète ferait nécessairement contracter à ces sucs.

Arrivons maintenant aux procédés de conservation : nous savons, d'un côté que les différentes altérations des sucs sont dues aux ferments qui proviennent de la transformation des matières azotées ; d'un autre côté, les expériences de Collin ont parfaitement démontré que l'action de ces ferments était paralysée lorsqu'ils étaient soumis à la température de l'eau bouillante, et que le contact de l'air redevenait nécessaire pour que la fermentation pût s'établir de nouveau.

Donc, pour procéder à la conservation des sucs, il faudra : 1° porter le suc à l'ébullition pour détruire les propriétés fermentescibles du ferment insoluble ; 2° le soustraire à l'influence de l'air pour empêcher l'oxygénation des matières azotées qui n'ont pas été transformées en ferment insoluble.

Ces conditions se trouvent réunies dans le procédé d'Appert : aussi les sucs acides peuvent-ils, par ce procédé, se conserver longtemps sans subir la moindre altération.

On a également conseillé le mutisme pour la conservation des sucs acides. Dans ce procédé le mode d'action de l'acide sulfureux vis-à-vis du ferment n'est pas parfaitement connu : on a d'abord pensé que l'acide agissait par sa grande affinité pour l'oxygène, et empêchait ainsi l'oxygénation du ferment ; mais on a vu depuis que tons les corps avides d'oxygène étaient loin de pouvoir remplacer l'acide sulfureux : aussi serait-on porté à croire que ce dernier agit moins en empêchant l'oxygénation des matières azotées contenues dans le suc qu'en détruisant les propriétés de ces mêmes matières, lorsque celles-ci sont déjà transformées par l'action de l'air en ferments insolubles.

Pour mon compte, s'il m'était permis de hasarder ici une opinion qui m'est personnelle, et que je n'émets du reste qu'avec réserve, je serai amené à croire que l'acide sulfureux peut bien n'exercer dans ce cas qu'une action purement mécanique, dont le résultat serait l'expulsion de l'air contenu dans le suc.

Qu'arrive-t-il, en effet, quand le sulfite de chaux est mélangé au suc ? Le sel est décomposé, et l'acide sulfureux mis en liberté se dégage, chasse devant lui l'air contenu dans le vase, et la bouteille bouchée dans le courant d'acide sulfureux se trouve complétement privée d'air, et par suite des éléments nécessaires à la fermentation.

J'ai voulu m'assurer s'il était permis en effet de pouvoir attribuer à l'acide sulfureux le rôle que je lui prêtais si gratuitement.

Il y a bientôt deux ans, j'ai pris deux bouteilles pleines de suc de cerise préalablement clarifié : dans l'une, j'ai mis 1 gramme de sulfite de chaux ; dans la seconde, la même quantité de bi-carbonate de soude. J'ai fermé et goudronné les deux bouteilles lorsque le dégagement de gaz avait déjà commencé, et je les ai placées dans un endroit frais : les deux bouteilles,

examinées un an plus tard, ne présentaient ni l'une ni l'autre la moindre trace d'altération ; et je ne sais s'il en faut rapporter la cause à des idées préconçues, mais le suc conservé à l'aide de l'acide carbonique m'a paru doué d'une odeur plus douce et d'une acidité plus agréable.

Cette expérience demanderait à être confirmée par d'autres pour qu'il me fût permis d'en tirer quelques conclusions intéressantes.

Quant au procédé des anciens, qui consistait à verser une couche d'huile d'olive ou d'amandes à la surface du suc, il est à peu près abandonné aujourd'hui : d'abord parce qu'il remplit moins exactement que les précédents les conditions nécessaires à une bonne conservation ; ensuite parce que l'huile a l'inconvénient de rancir et de communiquer au suc une saveur désagréable.

Huiles végétales fixes. — Les corps gras d'origine végétale qu'on désigne sous le nom d'huiles fixes, existent tout formés dans les différentes parties de végétaux, le plus souvent dans les graines, quelquefois, mais rarement, dans les parties charnues des fruits.

A l'état de pureté, c'est-à-dire telles qu'elles existent dans les organes qui les renferment, les huiles sont incolores : la couleur légèrement jaune ou brune qu'elles présentent généralement est due à un commencement d'altération qu'elles ont éprouvé pendant leur extraction et leur épuration. Elles sont également inodores par elles-mêmes, et l'odeur qu'elles présentent quelquefois doit être attribuée à un acide volatil qui s'est développé dans ces huiles et qui s'y trouve en petite quantité ; enfin leur saveur est douce et fade, presque nulle, quand elles sont pures et récentes.

Les huiles proprement dites, les seules que nous examinerons ici, éprouvent sous l'influence de l'air des altérations plus ou moins profondes qu'il est important de bien connaître : quelques-unes absorbent une grande quantité d'oxygène, s'épaississent, se recouvrent bientôt après d'une couche ferme, résineuse à la surface, et finissent par se solidifier. Pendant que ces divers changements s'opèrent dans la nature de ces huiles, on observe un dégagement assez considérable d'acide carbonique : il se dégage aussi une petite quantité d'hydrogène, ainsi que l'a observé de Saussure. Je ferai observer cependant que l'huile de lin, quoique appartenant à ce groupe, ne donne lieu, en se solidifiant au contact de l'air, à aucun déga-

gement de gaz. Quoi qu'il en soit, les huiles qui présentent les différents caractères que nous venons d'examiner sont désignées sous le nom d'huiles siccatives; et c'est sur la propriété que ces huiles possèdent de se convertir en vernis, lorsqu'on les applique en couches minces, qu'est basé leur emploi dans la peinture : telles sont les huiles de lin, de noix, d'œillette, et parmi celles qui reçoivent en pharmacie des applications importantes, l'huile de ricin et l'huile de croton.

Mais si la dessiccation de certaines huiles est recherchée pour certains usages, on doit l'éviter avec soin quand ces huiles sont destinées à être administrées comme médicaments : elles perdent en effet toutes leurs propriétés à mesure qu'elles absorbent l'oxygène de l'air et qu'elles se solidifient : en cet état elles ne tachent plus le papier; elles sont insolubles dans l'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles, et présentent alors la plus grande analogie d'aspect et de propriétés avec certaines résines. On sait également qu'une température moyenne et la lumière solaire favorisent l'oxydation de ces huiles : il faut donc les conserver dans un endroit frais et obscur.

A côté des huiles que nous venons d'examiner, il en est d'autres au contraire qui ne se solidifient jamais par leur exposition à l'air, et que, pour cette raison, on nomme huiles non siccatives : telles sont les huiles d'olive, d'amandes douces, de noisettes. Ces huiles absorbent lentement l'oxygène de l'air, dégagent comme précédemment de l'acide carbonique, se décolorent progressivement en perdant un peu de leur fluidité et acquièrent bientôt une odeur particulière, forte et très-désagréable : on dit alors qu'elles ont *ranci*. En cet état les huiles sont moins combustibles, rougissent le tournesol et prennent vivement à la gorge quand on les avale.

Si nous savons d'un côté que les huiles sont essentiellement composées d'oléine et de margarine, d'un autre que ces derniers principes ne sont pas susceptibles de rancir quand ils sont chimiquement purs, ainsi que l'ont démontré les expériences de M. Chevreuil, à quelles causes devrons-nous rapporter le rancissement des huiles? Ce sera bien certainement à la présence des matières mucilagineuses qui les accompagnent constamment. On sait en effet que ces matières se décomposent d'abord au contact de l'air, agissent ensuite comme de véritables ferments, et finalement déterminent la décomposition de la matière grasse qui se trouve en contact avec elles.

Il arrive alors qu'une partie des acides et de la glycérine sont mis en liberté, en même temps qu'une partie d'oléine absorbe l'oxygène de l'air et produit en se décomposant des acides volatils et odorants qui communiquent aux huiles l'odeur rance qui les caractérise.

Indépendamment des causes d'altération que nous venons d'examiner, il est encore quelques circonstances qui favorisent singulièrement l'oxydation des huiles. On sait en effet qu'elles s'altèrent d'autant plus vite qu'elles sont soumises à une température plus élevée, et qu'elles présentent une surface plus grande. Mais c'est surtout quand elles sont divisées dans des corps poreux qu'elles absorbent facilement l'oxygène de l'air; quelquefois même l'absorption est tellement rapide que la masse s'échauffe d'une manière considérable et finit par s'enflammer. M. Dumas raconte qu'un peintre venait de frotter un tableau avec une bourre de coton impreignée d'huile d'œillette : en jetant la bourre, elle prit feu.

Dans les fabriques de rouge d'Andrinople, il faut user des plus grandes précautions pour empêcher l'inflammation spontanée du coton ; elle serait presque inévitable si l'on venait à le tasser.

Les plantes imprégnées de corps gras, qui restent pour résidu dans certaines opérations pharmaceutiques, peuvent donner lieu aux mêmes phénomènes.

Il résulte de ce qui précède que pour rendre les huiles susceptibles d'une bonne conservation il faut : 1° n'employer à leur extraction que des procédés mécaniques qui n'exigent jamais une température élevée; 2° les épurer avec beaucoup de soin, de manière à en séparer le plus possible les matières mucilagineuses; 3° les conserver dans des bouteilles bien pleines et bouchées avec soin.

L'huile d'olive est une de celles qui se conservent le plus longtemps en bon état : celle d'amandes douces, au contraire, est d'une conservation difficile et rancit beaucoup plus vite, sans doute à cause de la plus grande quantité de matières mucilagineuses qui l'accompagnent.

On a conseillé, quand les huiles ont ranci, de les épuiser par l'eau bouillante, afin d'entraîner les acides volatils, ou bien encore de les traiter par une légère lessive alcaline qui séparerait les acides en les saturant. On a prétendu qu'on pourrait de cette manière restituer aux huiles leurs propriétés premières. Je crois que des huiles ainsi *réparées* doivent être rejetées de

l'usage médical; elles pourraient tout au plus être utilisées dans la préparation de certains médicaments destinés à l'usage externe, tels que les onguents, les emplâtres.

Huiles médicinales. — Quoique l'huile d'olive soit la seule employée dans ce genre de préparation, quoique aussi cette huile soit d'une nature moins altérable que les autres, il n'en est pas moins vrai que les huiles médicinales éprouvent des altérations analogues à celles que nous venons d'étudier : bien plus, les phénomènes d'oxydation et de combustion se produisent chez ces dernières d'une manière beaucoup plus prompte. Plusieurs causes concourent à cet effet : d'abord la chaleur employée pendant leur préparation les prédispose toujours à un facile rancissement, et suffit même souvent pour les altérer d'une manière sensible ; ensuite, indépendamment des principes résineux et colorants, des huiles volatiles et d'une foule d'autres principes dont elles sont chargées, se trouvent d'autres matières qui, telles que le gluten et l'albumine végétale, sont susceptibles, en se modifiant au contact de l'air, de provoquer leur altération et de rendre leur décomposition rapide. Telles sont les huiles de jusquiame, de belladone, le baume tranquille.

En appliquant à ces médicaments les moyens de conservation que nous avons indiqués précédemment, on pourra les conserver assez longtemps en bon état, surtout si elles ont été dépouillées avec soin de l'humidité dont elles se chargent pendant leur préparation, et qui s'oppose d'une manière efficace à leur conservation. De plus, ces huiles, en raison de leur facile altérabilité, ne devront jamais être préparées qu'en petite quantité, de manière qu'elles puissent être renouvelées fréquemment.

Des huiles volatiles. — Les huiles volatiles existent généralement toutes formées dans les diverses parties des plantes, d'où on les retire, soit par expression, soit par distillation. Quelques-unes cependant ne préexistent pas dans les végétaux qui les produisent et ne prennent naissance que sous l'influence de l'eau, ainsi que l'ont démontré Robiquet et Boutron pour l'essence d'amandes amères, M. Bussy pour l'essence de moutarde noire. M. Dumas pense qu'il faut probablement un peu d'oxygène emprunté à l'air pour donner à la synaptase d'un côté, à la myrosine

d'un autre, les qualités nécessaires pour commencer l'action, et rapporte à de véritables fermentations la formation de ces essences.

C'est également à cette classe d'huiles volatiles qu'appartiennent les huiles odorantes qui prennent naissance pendant la putréfaction de certaines matières végétales : telle est, par exemple, la petite centaurée, qui est naturellement dépourvue d'odeur, et qui, après avoir fermenté au contact de l'eau, donne à la distillation une huile essentielle d'une odeur très-forte (Millon).

Les essences constituent en général des mélanges en proportions variables de deux principes huileux volatils, dont l'un est liquide et appelé *élaïoptène;* l'autre solide est désigné sous le nom de *stéaroptène;* et comme on a remarqué qu'en général les élaïoptènes et les stéaroptènes ne différaient dans leur composition que par la présence de l'oxygène dans les derniers, on a naturellement été porté à supposer que les stéaroptènes pouvaient bien n'être que des oxydes dont le radical serait l'élaïoptène.

Cette hypothèse est aujourd'hui à peu près abandonnée; car on connaît d'un côté des élaïoptènes qui contiennent de l'oxygène, et d'un autre des stéaroptènes qui n'en contiennent nullement : l'essence de roses peut fournir un exemple des deux cas.

Les huiles volatiles sont incolores quand elles sont pures : toutes sont odorantes; Laugier cite cependant l'essence de chaton de noyer comme étant inodore. L'odeur des essences ne leur est pas toujours propre et paraît due, dans un grand nombre de cas, à un phénomène d'oxydation.

On remarque, en effet, que les plus odorantes sont aussi celles qui s'oxydent le plus facilement, Plusieurs faits, du reste, viennent à l'appui de ces inductions théoriques. Si l'on distille dans le vide ou dans un courant d'acide carbonique, sur de la chaux récemment calcinée, une essence hydrocarbonée exempte d'oxygène, celle de térébenthine, par exemple, on obtient un produit parfaitement inodore, tellement inodore qu'il devient difficile de distinguer cette essence de celles de citrons ou de genièvre qui auraient été distillées dans les mêmes circonstances; et ce qui prouve bien que c'est à l'action de l'air qu'il faut rapporter l'odeur caractéristique de ces essences, c'est qu'elles reprennent sous l'influence de cet agent l'odeur qui leur est propre.

Mais c'est surtout quand elles restent longtemps abandonnées au con-

tact de l'air qu'il s'opère dans leur nature des changements profonds ; changements qui présentent, du reste, quelque analogie avec ceux que nous avons signalés en parlant des huiles fixes. Dans ces circonstances, les huiles volatiles absorbent lentement l'oxygène de l'air, perdent progressivement leur arome, se foncent en couleur, s'épaississent et se transforment finalement en résines ou en acides. Quelques-unes, au lieu de se solidifier complétement, laissent déposer une matière de nature résineuse, d'une consistance et d'une odeur analogues à celles de la térébenthine, tandis que la partie qui surnage conserve toute sa fluidité. Si l'on vient à agiter le flacon qui renferme l'essence, la matière résineuse qui en occupe le fond se dissout et perd alors la propriété de se séparer de nouveau dans lès mêmes circonstances. Telles sont les huiles essentielles extraites des semences des ombellifères, celles d'anis et de fenouil, par exemple.

En cet état, elles ne sont plus susceptibles de se concréter par un faible abaissement de température, ainsi que cela a lieu quand elles sont pures et récentes.

Nous passerons maintenant en revue quelques essences qui sont d'un emploi fréquent dans nos pharmacies : celle de térébenthine nous servira de type parmi les essences hydrocarbonées.

Cette huile volatile, incolore quand elle est pure, se colore en jaune par son exposition à l'air, absorbe de l'oxygène et prend une réaction acide. On sait que Laurent a constaté dans l'essence de térébenthine ainsi altérée la présence de l'acide formique. Cette observation importante tendrait à démontrer que l'acide formique contenu dans les fourmis, et que pour cette raison on avait considéré comme une sécrétion exclusivement propre à l'organisation animale, pourrait bien avoir au contraire une origine purement végétale. Cette hypothèse devient presque une réalité, si l'on observe que les fourmis choisissent de préférence leur demeure dans les vieux pins et les vieux sapins fortement avariés.

Quoi qu'il en soit, l'essence de térébenthine ainsi altérée par le contact de l'air renferme toujours une quantité plus ou moins grande de résine; dans l'état où le commerce nous la fournit, elle a toujours éprouvé une altération de cette nature : aussi, dans l'un et l'autre cas, doit-on la rectifier avec soin quand elle est destinée à l'usage médical.

Quoique l'étude des essences oxygénées soit encore assez peu avancée,

on est généralement porté à croire que loin d'être des produits immédiats de l'organisation végétale, elles appartiennent originairement au groupe des essences hydrocarbonées, et qu'elles subissent plus tard, pendant les phénomènes de la végétation, probablement sous l'influence de l'oxygène emprunté à l'air, les différentes modifications sous lesquelles elles se présentent à nous.

Plusieurs observations, en effet, tendraient à le démontrer; nous savons en effet que le camphre ordinaire est accompagné d'une essence liquide qui ne diffère du camphre que par une proportion en moins d'oxygène : or cette essence, sous l'influence d'une action oxydante, se convertit en camphre; d'un autre côté, si nous observons que dans l'essence de menthe le carbone et l'hydrogène présentent le même rapport que dans l'essence de térébenthine, nous pourrons, je crois, avec quelque semblant de vérité, rapporter à un phénomène d'oxydation les 3 p. 100 d'oxygène qui entrent à peu près dans sa composition.

D'autres essences appartenant au groupe des essences oxygénées se transforment au contact de l'air en de véritables acides. Ainsi l'essence d'amandes amères parfaitement pure, qui dans la théorie de Wœlher et de Liebig est l'hydrure d'un radical appelé *benzoïle*, soumise à l'influence de cet agent, se solidifie, fixe deux équivalents d'oxygène et se transforme en acide benzoïque. Cette transformation paraît également s'opérer dans l'estomac avec une très-grande rapidité; et chose remarquable, cette essence, lorsqu'elle est ingérée, n'occasionne aucun accident, pourvu toutefois qu'on en ait séparé l'acide cyanhydrique qu'elle renferme toujours lorsqu'on l'a obtenue en distillant avec de l'eau un tourteau d'amandes amères. Cet effet est dû à un phénomène d'oxydation qui s'est opéré dans l'estomac : l'hydrure de benzoïle, d'abord transformé en acide benzoïque, passe finalement à l'état d'acide hippurique que l'on retrouve dans les urines.

L'essence de cannelle, que l'on a également considérée comme l'hydrure d'un radical appelé *cinnamyle*, absorbe dans les mêmes circonstances l'oxygène de l'air, et se transforme en acide cinnamique; l'essence de cumin, par un phénomène d'oxydation analogue, passe à l'état d'acide cuminique.

Telle est encore l'essence de valériane : elle est composée, suivant Gerhardt, de deux huiles volatiles non acides, l'une oxygénée, qu'il appelle

valérol; l'autre non oxygénée, identique avec l'essence de camphre de Bornéo, et que pour cette raison il nomme *bornéenne.*

Cette essence, quand elle est pure et récemment préparée, est neutre, limpide, et d'une odeur qui n'a rien de désagréable. Exposée à l'air, elle en absorbe l'oxygène, prend une odeur fétide, devient acide et ne tarde pas à se solidifier.

Enfin, parmi les essences sulfurées, je ne dirai que quelques mots relatifs à l'essence de moutarde, la seule, du reste, qui ait pour nous quelque intérêt dans l'étude qui nous occupe.

Nous avons dit précédemment que la formation de cette huile volatile paraissait devoir être rapportée à une véritable fermentation, dans laquelle la myrosine jouerait le rôle de ferment.

Il est important, pour que le phénomène se produise, de se servir de farine de moutarde récente ; il est parfaitement constaté, en effet, que cette farine perd à la longue ses propriétés rubéfiantes, sans doute parce que l'air agit peu à peu sur la myrosine et détruit ses propriétés fermentescibles. La connaissance de ces faits indique combien il est important de ne pulvériser, autant que possible, qu'au moment du besoin la graine de moutarde destinée à la préparation des sinapismes. On sait également qu'une température de 75° suffit pour empêcher la formation de l'huile volatile.

On remarque en général, quand les huiles sont vieilles et altérées, qu'elles attaquent les bouchons de liége, et leur communiquent une couleur analogue à celle qui résulte de l'action de l'acide nitrique. Si les bouchons sont eux-mêmes enveloppés de papiers colorés, on voit ceux-ci s'altérer et se détruire insensiblement. Geoffroy, qui le premier a signalé ces différents phénomènes, les attribuait à une huile volatile qui prendrait naissance pendant la décomposition des essences.

On sait en outre que des essences placées à la cave et conservées dans des vases mal fermés peuvent donner lieu à des dangers réels, et vicier l'air au point de le rendre délétère. On cite des exemples de malheureux qui ont péri victimes d'une pareille imprudence, en descendant dans des caves où se trouvaient depuis longtemps des tonnes mal fermées d'huile de térébenthine.

Il est donc important pour assurer autant que possible la conservation des essences : 1° de les enfermer dans des flacons en verre bouchés à

l'émeri; 2° de choisir des flacons aussi petits que possible, et de les tenir toujours pleins; 3° de les recouvrir, pour plus de sûreté, d'une feuille de parchemin solidement fixée au bouchon; 4° de ne les déboucher que le moins souvent possible; 5° de les placer dans un endroit frais et obscur.

Quand, malgré toutes les précautions employées, on n'a pu empêcher l'altération d'une essence, M. Dumas conseille, pour opérer leur purification, de les distiller dans le vide ou plus facilement dans un courant d'acide carbonique. Il est facile de comprendre, en effet, que, dans un grand nombre de cas, l'air contenu dans l'appareil distillatoire puisse altérer sensiblement la nature de l'essence.

Eaux distillées. — Les eaux distillées constituent un ordre de médicaments très-altérables et qu'il est difficile de conserver pendant longtemps en bon état. Mais ce sont surtout les eaux distillées des plantes inodores, telles que les eaux de bourrache, de pariétaire, de plantain, de tilleul, de laitue, qui présentent une décomposition rapide; il est même impossible, lorsqu'elles ont été obtenues par plusieurs cohobations successives, de les conserver en bon état pendant quelques jours seulement. On voit d'abord se former dans ces eaux des flocons mucilagineux qui se déposent ou restent en suspension dans le liquide : en même temps l'eau devient acide, et présente un peu plus tard une odeur ammoniacale très-prononcée.

L'eau distillée de tilleul s'altère en vieillissant, même dans un lieu frais et devient épaisse comme une décoction de graine de lin, tout en conservant l'odeur qui lui est propre. En cet état, elle produirait, au dire des anciens, l'effet d'une boisson enivrante, et porterait vivement à la gaîté.

Recohobée plusieurs fois sur de nouvelles fleurs, elle donne un liquide trouble et d'une odeur suave quelque peu analogue à celle du baume du Pérou. Elle est alors tellement altérable qu'elle entre en décomposition quelques jours après sa préparation.

On remarque que l'eau de tilleul est susceptible d'une conservation beaucoup plus longue lorsqu'elle a été préparée avec des fleurs sèches; sans doute parce qu'elle renferme alors moins de principes mucilagineux.

L'eau distillée de laitue donne lieu aux mêmes observations : obtenue par plusieurs distillations successives sur des plantes fraîches, elle jouit de

propriétés somnifères très-prononcées; mais en cet état, elle s'altère comme la précédente avec une facilité extrême.

Il faut avoir le soin de filtrer fréquemment ces eaux distillées pour en séparer les flocons muqueux à mesure qu'ils se forment; mais le plus sûr moyen de conserver à ces eaux toutes leurs propriétés serait bien évidemment de les convertir en sirops, lorsqu'elles sont nouvellement préparées.

On observe à peu près les mêmes phénomènes pendant la décomposition des eaux distillées aromatiques; cependant leur altération est beaucoup plus lente, et ce n'est guère que quelques mois après leur préparation qu'on voit s'y développer une odeur d'abord acide et puis ammoniacale.

Dans les unes, comme dans l'eau de menthe, ce sont des flocons mucilagineux qui se forment au milieu du liquide; d'autres, comme l'eau de fleurs d'oranger, deviennent épaisses et filantes comme le blanc d'œuf; dans quelques autres enfin, on voit se former des espèces de ramifications cristallines qui se déposent souvent sur les parois des vases qui les contiennent; c'est de l'acide cinnamique dans l'eau de cannelle, de l'acide benzoïque dans l'eau d'amandes amères, de l'acide valérique dans celle de valériane; enfin, dans l'eau de laurier-cerise, c'est l'acide cyanhydrique qui s'altère, soit sous l'influence de l'air, soit par l'action de la lumière. Aussi cette eau perd-elle en peu de temps toutes ses propriétés. Suivant M. Deschamps, d'Avallon, elle se conserve assez longtemps en bon état lorsqu'on y ajoute une goutte d'acide sulfurique par 1,000 grammes d'eau.

Quoi qu'il en soit, la composition des eaux distillées est sans doute d'une nature trop complexe pour qu'on puisse espérer d'arriver de sitôt à déterminer d'une manière précise la nature des changements qui s'opèrent pendant leur décomposition.

Plusieurs chimistes, et *Bucholz* le premier, ont supposé que les flocons mucilagineux provenaient de la décomposition des huiles volatiles; *Banhoff* a obtenu un dépôt de cette nature en opérant sur les eaux distillées artificielles de citrons, de fenouil, de menthe; *Deyeux* a également observé une transformation analogue dans de l'eau de fleurs d'oranger préparée de la même manière.

D'autres chimistes, au contraire, admettent que l'altération des eaux distillées est due principalement à des principes organiques qui accompa-

gneraient l'essence pendant la distillation, et qui, en se décomposant, fourniraient ces dépôts floconneux et communiqueraient aux eaux une odeur désagréable. Quant à la matière mucilagineuse, quelques botanistes la considèrent comme des *Conferves* étiolées, espèces de plantes de l'ordre des algues ; *Biasaletti* les range même dans le genre *hygrocrocis*.

Conservation. — Pour parer aux inconvénients que présente la conservation des eaux distillées, on avait proposé dans le temps de les préparer artificiellement en faisant dissoudre l'essence dans l'eau distillée simple; on aurait pu, par ce moyen, les préparer facilement au moment même de leur emploi; mais, ainsi que l'ont démontré les observations de Blanchet et de Sell, ces préparations sont loin de présenter la même nature, et sans doute aussi la même composition que les eaux distillées préparées par les procédés ordinaires.

Les pharmacopées de Londres et d'Édimbourg d'abord, et Chereau ensuite, ont proposé d'ajouter aux eaux distillées, avant ou après leur préparation, une certaine quantité d'alcool dans le but de les rendre moins altérables. Cette addition paraît retarder en effet leur décomposition. On a reproché à cette méthode de communiquer à la plupart des eaux distillées des propriétés différentes de celles qu'elles présentaient d'abord. J'avoue que cette objection me paraît légèrement spécieuse.

On a également observé que les eaux distillées étaient, en général, susceptibles d'une conservation plus longue lorsqu'elles étaient préparées avec des plantes sèches, ou bien encore lorsqu'on les obtenait par la distillation au bain-marie, parce qu'alors sans doute il y a moins de matières fermentescibles entraînées.

Enfin, un pharmacien allemand, dont j'ignore le nom, a conseillé, il y a déjà longtemps, de soumettre les eaux distillées à une seconde distillation quelques jours après leur préparation. M. Chevallier dit avoir appliqué cette méthode à une eau de fleurs d'oranger qui commençait déjà à s'altérer, et avoir obtenu un produit qui s'est parfaitement conservé sans rien perdre de son odeur.

Quoi qu'il en soit, les eaux distillées demandent, pour leur conservation, des soins particuliers qu'il est important de ne pas négliger.

Avant tout, elles doivent être filtrées immédiatement après leur préparation, tant pour les dépouiller de l'excès d'huile essentielle qu'elles peuvent

contenir, que pour en séparer les particules organiques qui peuvent avoir été entraînées pendant la distillation. En cet état, les eaux distillées sont placées dans des vases en verre que l'on remplit et que l'on bouche parfaitement. Ces vases sont ensuite conservés dans un endroit frais et à l'abri de la lumière solaire qui hâte et provoque souvent leur décomposition. On pourrait remplacer les bouteilles de verre par des vases en grès ou en faïence, ainsi que le recommandent quelques auteurs : cependant ces derniers sont toujours plus ou moins poreux, et, par suite, plus ou moins perméables à l'air, qui peut rendre la décomposition plus prompte. Mais c'est surtout les vases en métal qu'il faut éviter d'employer, à cause de l'acide acétique qui est un produit constant de l'altération des eaux distillées.

Quelques auteurs ont conseillé le procédé Appert : je le crois tout au moins inutile.

D'autres, au contraire, conseillent de les conserver dans des vases recouverts seulement d'un bouchon de papier, de manière à donner un léger accès à l'air; mais il est bien certain que les eaux distillées s'altèrent alors beaucoup plus vite. Ce procédé doit néanmoins être mis en usage quand les bouteilles sont en vidange, pour empêcher l'odeur de moisi que les eaux contracteraient dans des vases hermétiquement fermés.

Des résines. — Les résines sont peut-être ceux d'entre les composés organiques qui ont été les moins étudiés; ce qui tient probablement à la difficulté que l'on éprouve pour se les procurer parfaitement pures, ou peut-être encore à ce qu'elles n'affectent jamais une forme bien déterminée.

On les considérait autrefois comme des principes immédiats des végétaux : on sait aujourd'hui, grâce aux travaux de MM. Undervorben, Bonastre et Deville, que les résines sont constituées par un mélange de plusieurs principes résineux différents qu'Undervorben est parvenu à isoler.

On admet généralement que les résines dérivent de carbures d'hydrogène et ne sont autre chose que les produits de l'action de l'oxygène de l'air sur les huiles essentielles sécrétées par les végétaux. Il est impossible, en effet, de méconnaître les rapports de compositions qui existent entre les résines et les essences qui les accompagnent. Nous voyons tous les jours des essences se solidifier au contact de l'air, et l'analyse démontre que la

résine formée ne diffère de l'essence que par l'oxygène qu'elle renferme en plus. M. Deville, dans un travail qu'il a publié sur les résines, a fait voir que celles-ci, soumises à la distillation sèche, donnaient des produits huileux de même nature que les essences, et qui, d'après ce chimiste, pourraient être considérés comme la matière d'où ces résines se forment par une simple fixation d'oxygène. Il est peu probable cependant que les produits ainsi obtenus puissent représenter les huiles volatiles qui ont donné naissance aux résines.

Quoi qu'il en soit, nous devons considérer celles-ci comme des produits résultant de l'oxydation des huiles essentielles, et c'est à ce titre que j'ai cru devoir entrer dans ces détails.

Parmi les résines, les unes, en découlant des arbres qui les fournissent, conservent un état de demi-fluidité; les autres, au contraire, se dessèchent complétement au contact de l'air. Les premières constituent les térébenthines : telles sont les térébenthines de Bordeaux, de Venise, de copahu ; les secondes sont les résines proprement dites : telle est la résine de gaïac, la colophane, la poix de Bourgogne. Les substances qu'on désigne sous le nom de gommes-résines s'en distinguent en ce qu'elles sont laiteuses au moment de leur exsudation.

Nous examinerons maintenant, parmi ces différentes substances, celles qui sont d'un usage fréquent en pharmacie.

La térébenthine ordinaire renferme, d'après Undervorben, deux résines acides, l'acide sylvique et l'acide pinique; d'après ce chimiste, ces acides proviendraient de l'oxydation spontanée des deux huiles qui composent cette essence. Abandonnée au contact de l'air, elle se dessèche peu à peu, absorbe de l'oxygène, et devient plus riche en principes résineux.

La poix de Bourgogne est obtenue par des incisions faites à la *Pesse* ou faux sapin (*pinus abies*). Elle est d'abord incolore, d'une consistance demi-fluide, peu transparente, d'une odeur à peu près semblable à celle de la térébenthine du sapin. Exposée à l'air, elle prend çà et là une couleur lie de vin, acquiert une odeur qui rappelle celle du castoréum, et finit par se dessécher.

La térébenthine de copahu, improprement désignée sous le nom de baume, présente, quand elle est récente, la consistance et la couleur de l'huile d'olive; en vieillissant, elle se fonce en couleur, s'épaissit, et

peut, en se desséchant, cristalliser en prismes hexaèdres : enc et état, elle devient susceptible de polariser la lumière, propriété qu'elle ne possède pas à l'état fluide.

Suivant Procter, l'huile volatile contenue dans la térébenthine de copahu, par son oxydation au contact de l'air, se transforme en acide copahivique susceptible de se combiner aux bases, tandis que l'oxydation artificielle le convertit en une résine molle qui présente des caractères différents.

Parmi les résines proprement dites, il en est peu sur lesquelles l'oxygène de l'air agit d'une manière sensible lorsqu'elles sont en masses solides ; on sait cependant que la résine de gaïac, qui est d'un brun verdâtre, s'oxyde au contact de l'air et prend une couleur verte.

Mais ces effets sont beaucoup plus prononcés lorsque l'action de cet agent s'exerce sur les résines réduites en poudre ; la résine de copal, par exemple, s'altère très-promptement lorsque, après l'avoir pulvérisée, on la dessèche au contact de l'air. M. Filhol (de Toulouse), dans un travail remarquable qu'il a publié sur cette résine, a reconnu en effet que, broyée dans l'eau et réduite en poudre impalpable, elle devient, sous l'influence d'un courant d'air chaud, le siége d'une combustion assez vive, pendant laquelle elle perd environ 8 p. 100 de carbone, qui se trouve brûlé par l'oxygène de l'air. En cet état elle est entièrement soluble, même à froid, dans l'alcool et dans l'éther, tandis que le copal ordinaire, traité par ces liquides même bouillants, laisse toujours un résidu considérable qui peut s'élever jusqu'à 60 p. 100.

M. Duroziez, pharmacien à Paris, qui avait déjà indiqué ce moyen pour rendre le copal soluble, mais sans chercher à déterminer la cause de cette solubilité, s'est assuré que ce nouvel état ne nuit en rien à la qualité des vernis. Cette donnée pourra recevoir dans l'industrie des applications importantes.

Ce que je viens de dire relativement aux résines peut également s'appliquer aux gommes-résines. On sait, par exemple, que l'assa-fœtida présente un phénomène d'oxydation analogue à celui que nous avons indiqué pour la résine de gaïac, et que lorsqu'on vient à casser cette gomme-résine, la surface nouvelle, qui est ordinairement peu colorée, rougit promptement par le contact de l'air.

Ces différentes substances devront donc être conservées en masses entières, et n'être réduites en poudre qu'au moment de leur emploi.

Des baumes. — On désigne sous le nom de baumes des substances résineuses solides ou liquides, principalement caractérisées par la présence de l'acide benzoïque ou cinnamique, et qui découlent naturellement ou par suite d'incisions faites aux arbres qui les fournissent.

Comme les résines, les baumes ont pendant longtemps été considérés comme des principes immédiats des végétaux, et ce n'est guère que depuis les travaux de M. Fremy que nous connaissons la nature et la composition de ces substances. Ce chimiste a parfaitement démontré que les baumes ne sont pas toujours caractérisés, ainsi qu'on l'avait cru jusqu'alors, par la présence de l'acide benzoïque, et qu'ils doivent être classés de la manière suivante : 1° baumes à acide benzoïque, tel que le benjoin ; 2° baumes à acide cinnamique, tel que le baume du Pérou ; 3° baumes à acides benzoïque et cinnamique, tel que le baume de Tolu. Indépendamment de ces acides, les baumes renferment en outre une huile liquide, odorante, volatile, ainsi qu'une ou plusieurs résines solides ou demi-solides. Mais ce qui doit surtout nous intéresser dans l'étude de ces substances, c'est le mode de formation des acides benzoïque et cinnamique. Ces acides, en effet, ne paraissent nullement préexister dans les baumes, et semblent, au contraire, être le résultat des altérations que ces substances ont éprouvées sous l'influence de l'air atmosphérique ; et quoique les baumes ne nous arrivent qu'en partie solidifiés, il n'en est pas moins probable qu'ils constituent originairement des essences liquides.

Le baume du Pérou liquide ou baume de San-Salvador, tel qu'il nous est fourni par le commerce, est d'un rouge brun très-foncé et transparent, d'une consistance de sirop épais. Ce baume est composé d'acide cinnamique, d'une résine et d'une matière huileuse dont M. Fremy a séparé deux substances nouvelles, l'une liquide, qu'il a appelée *cinnaméine*, l'autre cristallisable et d'une composition analogue à l'hydrure de cinnamyle, qu'il a appelée *métacinnaméine*. Ce chimiste a parfaitement démontré, d'un côté, que la cinnaméine en absorbant les éléments de l'eau se transforme en une résine qui est celle contenue dans le baume ; d'un autre côté, que la métacinnaméine, par son exposition à l'air, fixe de l'oxygène et passe à l'état d'acide cinnamique.

C'est donc à ces différentes transformations qu'il faut rapporter l'épaississement que ce baume acquiert en vieillissant ; c'est également aux mêmes

causes qu'il faut rapporter cette variété de baume du Pérou sec que l'on trouve dans le commerce. Ce baume, bien évidemment, doit être considéré comme une altération profonde du premier.

On observe dans la plupart des autres baumes des phénomènes du même genre; ainsi le styrax qui est comme le précédent un baume à acide cinnamique, tel qu'il nous arrive des Indes Orientales, est d'un jaune rouge et d'une consistance de térébenthine; abandonné au contact de l'air, il devient d'abord d'un rouge brun, plus tard il prend une couleur noirâtre, et ne tarde pas à présenter à sa surface de l'acide cinnamique sous forme d'efflorescences.

Dans le benjoin, c'est une huile essentielle, analogue à l'hydrure de benzoïle, qui accompagne le baume et qui se transforme en acide benzoïque en absorbant l'oxygène de l'air; de là la consistance plus grande qu'il prend en veillissant.

Le baume de Tolu est tantôt en masses solides, tantôt il présente une consistance de térébenthine plus ou moins épaisse. Dans ce dernier cas il possède une saveur plus douce et une odeur aromatique plus prononcée. Longtemps exposé au contact de l'air, il se colore en rouge jaune, prend une consistance plus grande, et finit par durcir au point de devenir friable. En cet état, il est moins odorant; ce qui s'explique par la transformation des huiles essentielles en acides benzoïque et cinnamique.

Maintenant que nous connaissons les différentes altérations qu'éprouvent d'un côté les huiles fixes et les huiles volatiles, et d'un autre les résines et les baumes, il nous sera facile de prévoir les changements qui pourront s'opérer à la longue dans la nature des cérats, des onguents et des emplâtres, puisqu'il entre toujours dans leur composition des substances de même nature que celles que nous avons précédemment étudiées. Ainsi les cérats participeront des propriétés générales des huiles et deviendront rances comme celles-ci, plus facilement même à cause de la chaleur employée à leur préparation, à cause surtout de l'air qu'ils retiennent toujours interposé dans leur masse.

Les onguents et les emplâtres, quoique d'une nature beaucoup moins alté-

rable, doivent néanmoins être préservés avec soin de l'action de l'air atmosphérique : les uns, comme l'onguent basilicum, rancissent en vieillissant; d'autres acquièrent une consistance plus grande et se dessèchent à la longue: tel est l'onguent de styrax qui se recouvre en peu de temps d'une pellicule très-consistante, due à l'huile de noix qui entre dans sa composition. Il est vrai de dire cependant que cette pellicule est plutôt utile que nuisible, en ce sens qu'elle défend de l'action de l'air les couches inférieures : elle doit être conservée, mais il faut avoir soin de la soulever quand on se sert de cet onguent, et de prendre au-dessous les parties que l'on veut employer.

Tels sont encore l'onguent d'Althæa et le baume d'Arcæus, le premier à cause de l'huile siccative qui entre dans sa composition, le second à cause de la térébenthine et de la résine élémi qu'il contient.

Quant aux emplâtres proprement dits, ils sont généralement d'une conservation facile, et les altérations qu'ils éprouvent s'arrêtent le plus souvent à la surface. Ainsi, l'emplâtre simple et l'emplâtre de savon se recouvrent à la longue d'une couche jaunâtre, pendant que la masse reste blanche à l'intérieur; dans l'onguent de la mère, c'est de l'acétate de plomb qui se forme à la surface sous forme d'efflorescences blanches, tandis que les autres parties conservent la couleur brune qui leur est propre ; dans l'emplâtre divin, c'est la surface qui noircit, tandis que l'intérieur demeure rougeâtre : il s'opère alors, dit Virey, une oxydation qui développe dans le corps gras emplastique du carbone, lequel s'unirait aux particules de cuivre et formerait une sorte de carbure de couleur foncée. Enfin, parmi les onguents-emplâtres, je citerai celui de ciguë qui prend en vieillissant une couleur noire à la surface, sans doute par la décomposition de la chlorophylle, sous l'influence de l'air et de la lumière.

Des sirops. — Nous avons déjà vu en parlant des sucs acides que certaines matières azotées, en se modifiant au contact de l'air, se transformaient en ferments, et que placées dans les conditions que nous avons indiquées, elles pouvaient déterminer le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique.

Ce que nous avons dit des matières azotées qui se trouvent dans les fruits s'applique également à celles que l'on trouve dans les racines, les tiges, les feuilles, ainsi qu'à la plupart des matières azotées, d'origine

animale, qui, telles que la viande, le fromage, le sang, la colle de poisson, l'albumine, sont susceptibles de déterminer la fermentation alcoolique, comme l'ont démontré les expériences de Collin.

Il résulte de la connaissance de ces faits que les sirops doivent constituer un groupe de médicaments, éminemment altérables, puisque tous retiennent en dissolution des substances albuminoïdes et azotées qui peuvent dans certaines circonstances jouer le rôle de ferments. Le sirop de sucre lui-même n'est pas exempt de ce genre d'altération, soit parce qu'il a été préparé avec un sucre mal raffiné, soit encore parce qu'il retient des traces de l'albumine qui a servi à sa clarification. Mais ce sont surtout les sirops médicamenteux qui sont susceptibles de s'altérer rapidement. Il en est quelques-uns cependant, parmi ceux que l'on désigne sous le nom de sirops médicamenteux simples, qui sont d'une conservation assez facile : tels sont les sirops préparés avec des liqueurs acides, des infusions légères, des eaux distillées ; d'autres, au contraire, fermentent au bout de quelque temps : tels sont les sirops mucilagineux, ceux de gomme et de guimauve, par exemple ; quelques sirops extractifs, comme ceux de quinquina, d'ipéca, de jalap, diacode ; tel est encore le sirop de violettes qui perd en s'altérant sa belle couleur bleue.

Pour peu que ces sirops soient mal conservés, pour peu aussi qu'ils aient été mal clarifiés ou mal cuits, ils ne tardent pas à donner lieu aux mêmes phénomènes que nous avons observés en parlant des sucs acides : ils se troublent d'abord, et dégagent bientôt de l'acide carbonique qui traverse le sirop et vient former à la surface une écume plus ou moins épaisse. Il n'est même pas rare que l'acide carbonique prenne une tension suffisante pour que le bouchon se sépare de la bouteille avec une sorte d'explosion, et que le sirop soit alors projeté hors du vase. Pendant que ces différents phénomènes se produisent, les sirops contractent une odeur vineuse désagréable, perdent de leur saveur et de leurs propriétés et souvent même en acquièrent de nouvelles.

Si les matières organiques sont en très-grande quantité, comme dans les sirops de mou de veau, de chicorée composé, de cuisinier, etc., l'altération ne consiste pas toujours dans un simple dédoublemeent du sucre ; les matières organiques elles-mêmes peuvent éprouver à leur tour des modifications profondes, semblables du reste à celles que nous avons indiquées en par-

lant des substances végétales, et qui, comme celles-ci, peuvent se compliquer de tous les phénomènes de la fermentation putride.

Virey a conseillé d'ajouter une petite quantité d'alcool aux sirops en fermentation. Ce liquide, en effet, précipite le ferment, fait disparaître la mousse et toutes les bulles d'air, et rend aux sirops leur apparence première. Suivant M. Viel, cette addition donnerait d'excellents résultats pour les sirops éminemment fermentescibles ou ceux qui sont naturellement louches : tels sont les sirops diacode, d'ipéca, de quinquina, etc.

Il en est cependant quelques-uns dont les propriétés pourraient être sensiblement contrariées par cette addition d'alcool : tels seraient les sirops qui renferment des principes mucilagineux ou muqueux, comme ceux de gomme et de guimauve, par exemple.

Lorsqu'un sirop a fermenté on peut, si toutefois les principes auxquels il doit ses propriétés ne sont pas de nature à s'altérer pendant la fermentation, on peut, dis-je, lui rendre ses qualités premières en le chauffant de manière à le ramener à la consistance voulue, et à le dépouiller de l'alcool et de l'acide carbonique qu'il contient. Les sirops ainsi raccommodés un grand nombre de fois sont susceptibles d'une conservation très-longue ; Baumé dit en avoir vu qui avaient quatre-vingts ans ; mais il est probable que les sirops perdent beaucoup de leurs propriétés en éprouvant plusieurs fermentations successives.

Il est encore quelques sirops qui, indépendamment des différentes altérations que nous venons d'examiner, donnent lieu à des phénomènes d'un autre ordre : je veux parler de ceux qui renferment en dissolution certaines substances minérales ; tels sont les sirops d'iodure de fer et de foie de soufre, par exemple. Lorsqu'il vient d'être préparé, le sirop d'iodure de fer est incolore ; exposé à l'air ou conservé dans des bouteilles mal bouchées, il se colore rapidement, et laisse déposer un composé particulier que nous examinerons plus tard.

Le sirop de foie de soufre, récemment préparé, est d'une couleur jaune, d'une odeur et d'une saveur hépatiques. Placé dans les mêmes circonstances que le précédent, on le voit d'abord se foncer en couleur, et plus tard se décolorer complétement. Il a alors perdu l'odeur et la saveur qui lui sont propres.

Tels seraient encore beaucoup de sirops qui tiendraient en dissolution

des substances minérales d'une nature facilement altérable. Nous retrouverons d'ailleurs ces différentes substances en nous occupant du règne minéral : il serait donc inutile de nous y arrêter en ce moment.

Pour mettre autant que possible les sirops à l'abri des diverses altérations que nous avons indiquées, on peut avoir recours au procédé Appert, ou plus simplement à la méthode proposée par M. Mialhe, qui consiste à introduire les sirops bouillants dans des bouteilles parfaitement sèches, et que l'on a chauffées à l'avance. Les bouteilles doivent ensuite être bouchées et goudronnées avec soin. Quand elles sont refroidies, on les retourne pour absorber l'eau de la surface, et on les place à la cave, dans un endroit frais et sec. Il faut autant que possible éviter de laisser les bouteilles en vidange : en cet état, les sirops en effet ne tarderaient à fermenter et à se recouvrir de moisissures. Suivant M. Carré, on pourrait facilement les préserver de toute altération en introduisant dans les bouteilles en vidange une allumette au moment où le soufre s'enflamme, la retirant ensuite et bouchant avec soin. Mais il est difficile que dans ces circonstances les sirops n'acquièrent une odeur et une saveur irritantes qui pourraient leur communiquer des propriétés nuisibles.

Juleps. — Potions. — On sait que lorsqu'on abandonne au contact de l'air certains vins blancs, les sucs des racines sucrées, le jus de betterave, par exemple, ces liquides perdent bientôt leur fluidité et deviennent visqueux : ils ont alors éprouvé une fermentation particulière qu'on a appelée pour cette raison *fermentation visqueuse*. Le produit de cette fermentation est une matière qui a la même composition que la gomme arabique : elle en diffère en ce que, traitée par l'acide nitrique, elle ne donne pas, comme cette dernière, de l'acide mucique. Outre cette matière gommeuse, on trouve dans la liqueur examinée après le dégagement des gaz qui se forment pendant la fermentation, de l'acide lactique et de la mannite. Suivant MM. Boutron et Fremy, l'acide lactique se formerait avant les autres produits, et précéderait même la formation de la matière gommeuse. Suivant MM. Dumas et Desfosses, la mannite peut manquer quelquefois et ne doit pas être considérée comme un produit constant de la fermentation visqueuse.

Indépendamment des circonstances indiquées plus haut, la fermentation visqueuse peut se produire dans un grand nombre de cas, sans qu'il soit

toujours possible d'en déterminer la cause d'une manière précise. Les juleps, les potions et autres solutions de sucre qui contiennent en même temps des matières organiques, présentent fréquemment, surtout pendant les chaleurs de l'été, des phénomènes de cette nature. J'ai souvent été à même, pendant mon séjour dans les hôpitaux, d'observer sur des *juleps diacodés* des changements semblables à ceux que j'ai indiqués précédemment. Ce qui m'a frappé surtout, c'est la rapidité avec laquelle ces changements s'opèrent. Ainsi j'ai vu des juleps, parfaitement limpides au moment où ils étaient envoyés dans les salles de malades, devenir quelques heures plus tard d'une acidité non douteuse et d'une consistance épaisse. Je n'ai pas recherché la nature des produits qui se forment dans ces circonstances; mais j'ai tout lieu de croire qu'ils doivent être rapportés à une espèce de fermentation visqueuse qui serait déterminée par la présence des matières organiques provenant de la forte infusion de tilleul employée à la préparation de ces médicaments.

Les potions dans lesquelles on fait entrer de la manne s'altèrent aussi très-rapidement dans les mêmes circonstances, et renferment alors une certaine quantité d'acide acétique.

Les médicaments appartenant à ce groupe sont tous, du reste, d'une nature très-altérable, et ne doivent jamais être préparés qu'au moment de leur emploi. Ils doivent être rejetés après vingt-quatre heures.

Des pastilles et tablettes. — Les pastilles ou tablettes sont des médicaments secs et cassants composés tantôt de sucre cuit et d'un aromate, tantôt d'une ou plusieurs poudres réunies au moyen d'un mucilage de gomme adragante ou de gomme arabique. Celui-ci ne doit jamais être préparé qu'au moment de son emploi. Il s'altère en effet assez rapidement, surtout lorsqu'il a été préparé à chaud, et donne en se décomposant de l'acide acétique et probablement aussi de l'acide lactique, dont la présence peut détruire en partie les propriétés des tablettes, et souvent leur en communiquer de nouvelles.

Les tablettes doivent être desséchées avec soin après leur préparation, et placées ensuite dans des flacons parfaitement secs, que l'on bouche hermétiquement et que l'on place dans un lieu sec. Sans ces précautions, elles attirent l'humidité de l'air, se ramollissent et se déforment complétement.

Mais ce sont surtout celles qui proviennent de la cuite du sucre qui sont susceptibles d'éprouver rapidement ce genre d'altération : dans ce cas, en effet, le sucre attire l'humidité de l'air, comme le feraient des sels qu'on a fait dessécher, et qui n'ont pas été obtenus par cristallisation.

Les tablettes préparées avec un mucilage de gomme sont, au contraire, d'une conservation facile, sans doute parce que la gomme forme comme une espèce de vernis à la surface et les préserve plus ou moins de l'humidité de l'air.

Quelques-unes cependant sont très-hygrométriques et demandent, comme les précédentes, à être conservées dans un endroit sec : telles sont les pastilles de Vichy, d'acide oxalique et d'acide citrique; ces dernières surtout se ramollissent rapidement lorsque l'acide citrique qui a servi à leur préparation contient, ainsi que cela arrive fréquemment, une certaine quantité d'acide sulfurique. Telles sont encore les pastilles de soufre, surtout lorsqu'elles ont été préparées avec du soufre imparfaitement lavé, et retenant par suite, comme précédemment, quelques traces d'acide sulfurique : ces pastilles attirent d'abord l'humidité de l'air, se déforment, et contractent plus tard une odeur hépatique très-désagréable.

Les pastilles de kermès prennent, dans les mêmes circonstances, une odeur d'hydrogène sulfuré, due à la réaction de l'eau et du sucre sur le kermès : cette réaction est, du reste, singulièrement favorisée par l'action de la lumière solaire.

Enfin les tablettes martiales ou chalybées, dans la composition desquelles entre de la limaille de fer porphyrisée, acquièrent à la longue une consistance plus grande, parce que le fer, sous l'influence de l'air humide, passe à l'état de sesquioxyde, et peut en cet état solidifier une plus forte proportion d'eau.

Des conserves. — Les conserves sont des médicaments beaucoup plus altérables que les pastilles, et qu'il est difficile de conserver pendant longtemps en bon état, surtout lorsqu'elles ont été préparées avec des substances fraîches.

Leur grande altérabilité est due, ainsi que Baumé l'avait déjà observé, à ce qu'elles renferment toujours des matières mucilagineuses et parenchymateuses qui, en présence du sucre, ne tardent pas à déterminer la fermen-

tation dans la masse. Les conserves, en fermentant, perdent en quelques jours leur couleur, leur odeur et leur saveur et changent complétement de nature ; il se dégage en même temps de l'acide carbonique qui boursoufle la masse, et l'alcool formé communique à celle-ci une odeur vineuse désagréable. Plus tard, il se développe dans les conserves une odeur et une saveur acides dues à l'oxydation de l'alcool et à la présence de l'acide acétique qui en est le résultat. Bientôt l'acide carbonique interposé dans la masse se sépare : celle-ci s'affaisse alors et se recouvre souvent de moisissures. Si l'eau ou l'humidité contenue dans les conserves a pu s'évaporer, on trouve à la partie inférieure des vases où elles sont renfermées des quantités plus ou moins grandes de sucre candi.

Les conserves préparées avec les substances sèches, réduites en poudre, se détériorent beaucoup plus difficilement et ne subissent qu'au bout d'un temps plus ou moins long les diverses altérations que nous venons d'étudier, pourvu toutefois qu'elles soient préservées avec soin de l'action des agents extérieurs. Aussi ce procédé est-il généralement employé pour la préparation des conserves, à moins cependant qu'il n'entre dans leur composition des substances qui, comme les plantes antiscorbutiques, perdraient par la dessiccation toutes leurs propriétés. Dans ce cas, les conserves ne doivent, autant que possible, être préparées qu'au moment du besoin, et toujours en très-petite quantité.

La conserve de cynorrhodons se prépare aussi de la même manière : mais, contrairement à celles des autres plantes fraîches, elle se conserve pendant très-longtemps en bon état, si l'on a soin de la conserver dans des pots parfaitement fermés. J'en ai préparé une que j'ai conservée pendant quatre ans, et qui, au bout de ce temps, ne présentait pas la moindre trace d'altération ; je n'ai trouvé ni bulles de gaz interposées dans la masse, ni dépôt de sucre candi à la partie inférieure.

Des électuaires. — Les médicaments que l'on désigne sous le nom d'électuaires, de confections ou d'opiats, et qui constituaient en grande partie la pharmacie galénique des anciens, éprouvent, en vieillissant, des altérations qui présentent quelque analogie avec celles que nous venons d'observer dans les conserves ; mais elles sont d'un ordre beaucoup plus complexe, à cause du grand nombre de substances qui entrent dans leur

composition. Il est à remarquer en outre que, dans cette classe de médicaments, les altérations se produisent d'une manière très-lente, mais, en revanche, se continuent sans interruption pendant un temps très-long. Les différentes substances qui les composent, malgré le mélange intime qu'on leur a fait subir, paraissent éprouver des altérations parfaitement distinctes. Les unes, suivant Baumé, commenceraient à se mettre en mouvement lorsque d'autres, au contraire, cesseraient de fermenter. Il est bien certain, dans ce cas, que les matières mucilagineuses doivent se décomposer avant les matières extractives, et que la décomposition des matières pulpeuses et sucrées doit précéder celle de tous les autres principes.

Quoi qu'il en soit, il n'est pas douteux que, durant la longue altération qu'ils éprouvent, ces médicaments ne perdent une grande partie de leurs propriétés premières, et n'en acquièrent souvent de nouvelles. Du reste, les substances qui entrent dans leur composition sont en général tellement nombreuses, et aussi tellement différentes, qu'il est impossible de déterminer d'une manière précise les réactions singulières et toujours compliquées dont ces préparations deviennent le siége à mesure qu'elles vieillissent. Aussi le nombre de ces médicaments est-il très-restreint aujourd'hui, et si quelques-uns sont encore employés, c'est parce qu'on leur a reconnu des propriétés vraiment utiles qu'il ne serait pas toujours possible de reproduire dans des médicaments nouveaux.

Les plus employés sont : d'un côté, le lénitif, le catholicum double, le diaphœnix; d'un autre, la confection d'hyacinthe, la thériaque et le diascordium.

Les électuaires appartenant au premier groupe contiennent beaucoup de substances pulpeuses et mucilagineuses et peu de principes salins et aromatiques. Aussi ces médicaments sont susceptibles de se détruire complétement, dans l'espace de quelques années, en présentant des phénomènes de décomposition analogues à ceux des conserves, mais sans jamais, du reste, passer à la putréfaction, préservés qu'ils sont par les matières sucrées.

Parmi ces électuaires, le catholicum cependant est susceptible d'une longue conservation. On sait que cet effet est dû à l'huile des semences froides qui vient former à la surface comme une espèce de vernis conservateur.

Les électuaires qui appartiennent au second groupe, tels que la thé-

riaque et le diascordium, sont au contraire riches en principes aromatiques, salins, résineux et extractifs : aussi ces médicaments peuvent-ils se conserver très-longtemps sans être profondément modifiés dans leur nature. Banmé dit avoir examiné de la thériaque qui avait quatre-vingts ans, et que cette thériaque présentait une odeur et une saveur presque identiques à celles de la thériaque nouvelle, et paraissait, du reste, ne rien avoir perdu de ses propriétés. Bien plus, elle ne possède, dit-on, les vertus qu'on y recherche que lorsqu'elle a déjà éprouvé un commencement de fermentation qui unit et assimile tous les éléments, rend la masse plus homogène, et par suite son action plus uniforme. Suivant quelques auteurs, ce ne serait que cinq ans après sa préparation qu'elle serait pourvue de toutes ses propriétés. Avicenne lui assigne différents âges comme à l'homme : son enfance durerait trois ans, pendant lesquels la thériaque serait narcotique et stupéfiante. Son âge de puberté commencerait à trois ans et finirait à dix : elle serait alors très-efficace contre les morsures des animaux venimeux. Son dernier âge, la vieillesse, commencerait à dix ans et finirait à trente. Ce serait alors, et surtout de vingt à trente ans, qu'elle jouirait des propriétés les plus merveilleuses : elle tomberait ensuite dans la décrépitude et perdrait insensiblement toutes ses propriétés.

Mais un fait curieux dont nous devons la connaissance à Guilbert, c'est que la thériaque vieille renferme la même proportion de miel que la thériaque nouvellement préparée ; ce qui a fait supposer à quelques auteurs que la thériaque n'éprouvait pas de fermentation en vieillissant. Mais il se peut, ainsi que l'a fait observer Soubeiran, que les matières amylacées se transforment en sucre de raisin qui viendrait remplacer le sucre de miel détruit par la fermentation.

Le diascordium éprouve, comme la thériaque, une fermentation excessivement lente, et peut se conserver presque indéfiniment sans rien perdre de ses propriétés. On sait que la couleur brune qu'elle prend en vieillissant est due, comme dans l'électuaire précédent, à la combinaison des matières tannantes avec les oxydes de fer.

Dans l'opiat *mésentérique*, c'est le fer qui, en s'oxydant aux dépens de l'air et de l'eau, colore et durcit considérablement la masse, parce que l'oxyde formé retient et s'assimile une certaine quantité d'eau.

De même que les conserves, ces médicaments doivent être conservés

dans des vases bien fermés, et placés dans un endroit frais et sec. On recommandait autrefois de conserver les électuaires dans des boîtes de plomb, sous prétexte que ces médicaments se desséchaient alors beaucoup moins que dans des vases en faïence. Il est facile de prévoir les inconvénients et même les dangers que pourrait entraîner l'usage de ces boîtes métalliques.

Des vins médicinaux. — Les vins que l'on emploie en pharmacie à la préparation des vins médicinaux sont les vins blancs, les vins rouges et les vins de liqueurs. Ces derniers, toujours riches en alcool, sont d'une conservation facile ; les deux autres, au contraire, beaucoup moins alcooliques, s'altèrent rapidement, si on ne les préserve avec soin de l'action des agents extérieurs. Nous avons déjà vu que certains vins blancs, pauvres en tannin, éprouvaient assez fréquemment la fermentation visqueuse, perdaient alors leur limpidité et devenaient filants.

Mais l'acidité est bien évidemment l'altération la plus commune que les vins en général sont susceptible d'éprouver. Lorsqu'ils sont abandonnés à eux-mêmes, au contact de l'air, ou qu'ils sont conservés dans des bouteilles ou dans des tonnes imparfaitement fermées, on voit en effet l'alcool se transformer peu à peu en acide acétique et le vin passer finalement à l'état de vinaigre. Cette transformation de l'alcool en acide acétique ne s'opère pas directement par l'action de l'oxygène de l'air, mais bien sous l'influence d'une matière végéto-animale, contenue dans le vin, et que l'on désigne quelquefois sous le nom de *glaïadine*. Celle-ci, en vertu d'une force chimique quelconque, condense de l'oxygène, et c'est cet oxygène condensé qui, par une combustion lente, détermine la transformation de l'alcool en aldéhyde, laquelle se convertit à son tour en acide acétique.

Les vins médicinaux sont généralement susceptibles d'éprouver des altérations analogues, d'autant plus facilement même qu'ils contiennent toujours, outre la matière végéto-animale, d'autres principes peu stables, des sucs sucrés, gommeux, extractifs, dont la présence doit nécessairement exercer une influence fâcheuse sur la conservation du médicament, et rendre sa décomposition d'un ordre plus complexe. Il est encore facile de comprendre qu'ils présenteront un degré d'altérabilité d'autant plus grand qu'on aura fait servir à leur préparation des vins moins riches en alcool :

ces vins, en effet, sont alors plus aqueux et par suite plus aptes à dissoudre les matières extractives et mucilagineuses, qui toutes favorisent singulièrement leur décomposition. Mais c'est surtout aux vins que l'on doit faire agir sur les substances fraîches que ces observations doivent s'appliquer; dans ces circonstances, les parties aqueuses de ces plantes, entraînées dans le vin, diminuent la richesse alcoolique de celui-ci, et augmentent par suite les chances de détérioration.

On remarque cependant que le vin chargé des principes des plantes antiscorbutiques se conserve beaucoup plus facilement que ceux préparés avec la plupart des autres plantes fraîches; circonstance qu'il faut attribuer sans aucun doute à la présence de l'huile essentielle de moutarde qui se développe pendant la préparation des vins, ainsi qu'à la matière âcre volatile des plantes antiscorbutiques, qui toutes servent comme de condiment au vin et empêchent sa décomposition.

C'est pour parer aux inconvénients que présente la conservation de ces médicaments que Parmentier avait autrefois proposé de les préparer au moment du besoin, en mêlant au vin une teinture alcoolique. Mais dans bien des cas, on n'obtient de cette manière que des préparations d'une nature tout autre que celles qui résultent de l'action dissolvante du vin sur les substances végétales.

Le procédé adopté par le Codex n'apporte, au contraire, aucun changement sensible dans la nature du produit, et permet en même temps d'obtenir des vins médicinaux d'une conservation facile. Il consiste, comme on sait, à mettre pendant quelque temps les substances en contact avec une certaine quantité d'alcool, et à les soumettre ensuite à l'action dissolvante du vin.

Il est encore quelques circonstances qu'il est important de connaître pour éloigner autant que possible les chances d'altération.

Les vins médicinaux doivent toujours être préparés à froid, et exposés dans un endroit frais; il convient également de tenir les vases dans lesquels on les prépare exactement bouchés pendant l'opération, tant pour empêcher la volatisation de l'alcool que pour s'opposer à son oxydation. Enfin ils devront être placés, après leur préparation, dans des vases bien bouchés et qu'on tiendra toujours pleins; car aussitôt qu'une bouteille est entamée, le vin se trouble, s'aigrit et se recouvre bientôt de moisissures.

En prenant les différentes précautions que nous venons d'indiquer, on

obtient toujours des vins qui peuvent se conserver pendant longtemps en bon état. Le vin de quinquina, le laudanum de Sydenham, perdent, il est vrai, en partie leur couleur à mesure qu'ils veillissent; mais, ainsi que l'a démontré Henry, cette circonstance doit être attribuée, pour le vin de quinquina, à la précipitation de la matière tannante qui entraîne avec elle une partie de la quinine et de la chinchonine; pour le laudanum de Sydenham, à la précipitation de la matière colorante du safran.

Enfin on remarque quelquefois que le vin chalybé, d'abord incolore, prend à la longue une teinte plus ou moins foncée : cette coloration doit être rapportée à l'intervention de l'oxygène de l'air. Le vin chalybé, en effet, par suite de réactions produites sur la limaille de fer par les parties acides du vin, contient de l'acétate, du malate, du tartrate et enfin du tannate de protoxyde de fer, tous sels incolores. C'est ce dernier qui, en absorbant l'oxygène de l'air, le trouble et le colore, parce qu'il passe alors à l'état de tannate de peroxyde.

Tous les vins médicinaux se troublent à la longue; ils doivent être décantés et filtrés fréquemment.

Les bières médicinales éprouvent, mais d'une manière beaucoup plus rapide, des altérations analogues à celles que nous venons d'observer dans les vins médicinaux. Il serait inutile de nous y arrêter. Ces médicaments, du reste, ne sont pour ainsi dire jamais employés en médecine; ce qui tient sans doute à la difficulté que l'on éprouve pour les conserver en bon état, même pendant quelques jours.

Quant aux vinaigres médicinaux, ils sont généralement d'une conservation facile. Le vinaigre antiseptique ou des quatre voleurs, qui est à peu près le seul employé, est du reste préservé de toute altération par le camphre et l'huile volatile fournie par les gérofles qui entrent dans sa composition. On sait, en effet, que le camphre a la propriété de garantir les liquides de toute moisissure. Virey a également reconnu cette propriété à l'essence de gérofles : il dit avoir conservé pendant longtemps de l'encre en très-bon état dans des bouteilles entamées, en versant à la surface du liquide quelques gouttes de cette essence.

Enfin les alcoolats et les teintures n'éprouvent guère, sous l'influence de l'air, d'autre altération que celle qui résulte de la séparation de leurs parties les plus volatiles. Je dois dire cependant que l'alcool faible, conservé pendant

un certain temps dans des tonnes ou dans des bouteilles en vidange, renferme toujours une quantité plus ou moins grande d'acide acétique, indépendamment de celui qui s'est formé pendant la distillation.

Il se forme souvent aussi une certaine quantité de cet acide dans l'éther conservé dans des vases entamés et mal bouchés. Planche, qui avait observé ce phénomène, l'attribuait à la décomposition d'une petite quantité d'éther sulfurique. Henry père s'est assuré depuis que cet acide provenait de l'éther acétique qui se forme à peu près constamment pendant la préparation de l'éther sulfurique : cet éther acétique se décompose plus tard et met en liberté l'acide acétique.

Je terminerai ce que j'avais à dire sur les produits pharmaceutiques, tirés du règne végétal, par l'étude des modifications qu'éprouvent, sous l'influence de l'air, quelques matières colorantes et certains principes immédiats des végétaux.

Matières colorantes. — Les matières colorantes se trouvent répandues dans les diverses parties des végétaux et sont naturellement incolores. Si elles prennent plus tard ces couleurs belles et variées qui ont reçu dans l'industrie des applications si importantes, c'est toujours par l'effet d'actions particulières, parmi lesquelles l'action de l'air occupe le premier rang. Ce qu'il y a surtout de remarquable dans ce mode d'action, c'est de voir ces matières perdre leurs couleurs sous l'influence du même agent qui les avait développées ; je me hâte cependant d'ajouter que l'action de l'air ne produit pas seule cette décoloration, et a besoin du concours de la lumière solaire ou d'une température élevée. On sait également que les corps qui ont pour l'oxygène une très-grande affinité, tels que l'acide sulfhydrique, les sulfures alcalins, le protosulfure de fer, produisent en peu de temps les mêmes résultats.

Je ne parlerai ici que du tournesol et de l'indigo, les deux seules, du reste, parmi ces substances, qui nous intéressent d'une manière directe : le tournesol, parce qu'il est employé tous les jours dans nos laboratoires pour constater la présence des acides et des bases ; l'indigo, parce qu'il est employé comme médicament, et qu'il est d'ailleurs d'un emploi constant dans les essais chlorométriques.

Le tournesol en Pains résulte, comme on sait, de l'action de l'oxygène de l'air et de l'ammoniaque sur les lichens. On l'emploie dans les laboratoires sous forme de teinture ou de papier. Quand on conserve pendant longtemps cette teinture, même dans un vase parfaitement fermé, on observe qu'elle perd progressivement la couleur bleue qui lui est propre. Vient-on à l'exposer en cet état au contact de l'air, elle reprend en peu de temps sa teinte primitive. On se rend facilement compte de la décoloration que nous avons observée, si l'on sait que le tournesol renferme toujours du sulfate de chaux, que celui-ci, sous l'influence de l'eau et des matières organiques, est réduit à la longue et transformé en sulfure, et qu'enfin celui-ci étant, comme nous l'avons dit précédemmont, très-avide d'oxygène, réduit à son tour la matière colorante et la décolore.

C'est à un phénomène d'oxydation qu'elle doit de reprendre son premier aspect par son exposition à l'air.

L'indigo se forme par l'action de l'air sur certains principes incolores contenus dans un grand nombre de végétaux, et principalement dans les feuilles de diverses plantes du genre *indigofera*. Cette matière se décolore dans les mêmes circonstances que le tournesol et se convertit en une substance nouvelle, qui est l'indigo blanc : celui-ci, selon M. Dumas, ne diffère de l'indigo bleu que par un équivalent d'hydrogène en plus. Exposé au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène et passe au bleu pourpre d'autant plus facilement qu'il est plus divisé et plus humide. S'il est parfaitement sec, on peut le conserver pendant plusieurs jours sans que sa couleur blanche soit sensiblement altérée. C'est cet indigo que l'on emploie dans la teinture : on en imprègne les étoffes, qui bleuissent ensuite au contact de l'air.

Principes immédiats des végétaux. — Nous étudierons maintenant, parmi les principes immédiats des végétaux, ceux qui nous présentent le plus d'intérêt à causes de leurs applications pharmaceutiques. Nous commencerons par l'amidon. L'air sec n'exerce aucune action sur l'amidon ; mais si celui-ci est placé dans un endroit humide, il absorbe de l'eau sans en être mouillé extérieurement : en cet état, il est moins doux et moins moelleux au toucher. Si, au lieu d'amidon sec, on expose à l'air de l'empois d'amidon, celle-ci s'altère en peu de temps, surtout dans un endroit chaud,

s'acidifie et se transforme en dextrine, en eau et en acide lactique. Cette transformation paraît s'effectuer, suivant M. Pelouze, sous l'influence d'une matière azotée que contient souvent l'amidon. On peut ainsi s'expliquer facilement la prompte acidité qui se développe pendant les fortes chaleurs dans certaines colles préparées avec la farine de froment.

Gommes. — Les différentes gommes, surtout la gomme du Sénégal, ainsi que les principes mucilagineux contenus dans les végétaux, les sucs et les gelées, s'acidifient promptement au contact de l'air, et donnent tous pour produit de leur décomposition de l'acide acétique, et souvent aussi de l'acide lactique.

Dans ces derniers temps, M. Fermond a signalé une transformation aussi curieuse que remarquable de la gomme du Sénégal, sous la seule influence de l'eau et des agents atmosphériqnes. Ayant eu l'occasion d'observer qu'une certaine quantité de cette gomme, conservée depuis plusieurs mois dans un endroit humide, avait contracté une saveur très-nettement acide, M. Fermond en fit dissoudre une partie dans l'eau, et l'abandonna à elle-même dans un flacon en verre. La liqueur, examinée quelques mois plus tard, parut avoir acquis une acidité plus grande; mais depuis elle fut oubliée, et ce ne fut que quelques années plus tard que M. Fermond put constater, non sans étonnement, que toute la gomme contenue dans le flacon avait été convertie en glucose.

Sous quelle influence a pu s'opérer une modification de cette nature? Je ne sais. Quoi qu'il en soit, M. Fermond poursuit ses expériences avec ardeur, et nous éclairera bientôt, je pense, sur la nature des circonstances qui ont amené cette singulière transformation.

Tannin. — Le tannin ou acide tannique est incolore à l'état de pureté, et c'est en cet état qu'il se trouve dans les végétaux qui le contiennent. La couleur jaune qu'il présente ordinairement paraît être le résultat d'une altération qu'il aurait éprouvée sous l'influence de l'air et de la lumière. Le tannin, en effet, que l'on dessèche dans le vide est incolore, et jaunit rapidement par son exposition à l'air.

Le tannin desséché avec soin se conserve indéfiniment dans un air sec; mais si l'on abandonne à elle-même une solution de cet acide, au contact

de cet agent, elle se colore et s'altère, absorbe de l'oxygène, dégage de l'acide carbonique et se transforme en un nouvel acide qui a été nommé *acide gallique*, et qui se précipite sous la forme de cristaux blanchâtres.

L'oxydation du tannin pur, au contact de l'air, se fait toujours d'une manière assez lente; elle paraît, au contraire, singulièrement favorisée par la présence d'une matière azotée contenue dans la noix de galle qui, suivant M. Robiquet fils, agirait comme un véritable ferment, et déterminerait alors une fermentation qu'il a appelée *fermentation tannique*. La transformation du tannin en acide gallique paraît pouvoir s'opérer dans le sein même des végétaux, et c'est à cette circonstance, sans doute, qu'il faut attribuer l'acide gallique que l'on trouve tout formé dans certaines matières tannantes. Quoi qu'il en soit, le tannin, après avoir été desséché avec soin, doit être renfermé dans des flacons bien bouchés, et conservé dans un endroit sec : ses dissolutions surtout ne devront jamais être préparées qu'au moment de leur emploi.

Les autres variétés de tannin sont mal connues et ne sont jamais, du reste, employées en pharmacie à l'état de pureté. On sait cependant que le *tannin vert*, ou tannin du quinquina, subit au contact de l'air un genre d'altération analogue. Dissous dans l'eau et soumis à l'influence de l'air atmosphérique, il absorbe de l'oxygène et se fonce en couleur. En même temps la liqueur perd de sa transparence et laisse bientôt précipiter une matière insoluble, d'un brun rouge, qu'on désigne sous le nom de *rouge cinchonique*, et qui paraît être un produit de l'altération du tannin. Berzélius le considérait comme une combinaison de tannin et d'apothème.

Acides tartrique et citrique. — L'acide tartrique solide est inaltérable à l'air : mais sa dissolution aqueuse, abandonnée pendant quelque temps à l'influence de cet agent, s'altère, se recouvre de moisissures, et donne naissance à de l'acide acétique et peut-être aussi à de l'acide *butyracétique*, ainsi que l'a signalé récemment M. Nicklès.

L'acide citrique éprouve dans les mêmes circonstances des altérations analogues.

Alcalis organiques. — Le sulfate de quinine s'effleurit à l'air; abandonné à lui-même dans un air parfaitement sec, il peut perdre les trois

quarts de l'eau qu'il contient au moment où il vient d'être préparé. En cet état, il est évidemment plus actif, et les effets de ce médicament pourraient être modifiés d'une manière sensible si l'on ne tenait compte de la quantité d'eau qu'il a perdue en s'effleurissant.

Le *ferrocyanate de quinine* éprouve le même genre d'altération et perd, comme le précédent la plus grande partie de son eau de cristallisation. Aussi ces médicaments doivent-ils être conservés dans des flacons hermétiquement bouchés; mais parmi les alcalis organiques, ce sont surtout ceux qui sont liquides et volatils qui s'altèrent rapidement sous l'influence de l'air atmosphérique. Nous examinerons les principaux.

Nicotine. — L'alcaloïde que l'on extrait des feuilles du tabac, et qu'on désigne sous le nom de *nicotine*, est liquide, oléagineux, transparent et incolore quant il est pur. Abandonné au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène, prend d'abord une coloration jaune, puis brune, s'épaissit et prend finalement l'aspect d'une résine. L'action de la lumière paraît hâter sa décomposition.

La facilité avec laquelle cet alcoloïde s'altère aussitôt qu'il a le contact de l'air, rend compte de la difficulté que l'on éprouve pour constater la présence de ce corps dans les cas d'empoisonnement.

Conicine. — Les propriétés vénéneuses de la ciguë sont dues à l'alcaloïde contenu dans cette plante, et que l'on désigne indistinctement sous le nom de *conicine*, *conine* ou *cicutine*. Quand il est pur et récent, il est d'une apparence huileuse, incolore ou légèrement jaunâtre. Exposé au contact de l'air, il en absorbe rapidement l'oxygène, se colore des couleurs les plus vives et les plus variées, brunit ensuite et se résinifie. Son altérabilité est telle qu'on ne peut le distiller dans une cornue pleine d'air sans qu'il entre en décomposition : il se dégage alors de l'ammoniaque, et il reste pour résidu une matière résineuse.

Ces diverses circonstances expliquent l'inertie de la plupart des préparations qui ont pour base la ciguë. Il est difficile, en effet, d'empêcher que la conicine ne s'altère dans les différentes opérations que l'on fait subir à la plante. C'est ainsi que l'extrait, malgré les soins, du reste, apportés à sa préparation, est le plus souvent dépourvu des propriétés énergiques qu'on

y recherche. Ne serait-il pas plus avantageux, ainsi que l'a déjà conseillé M. Fremy, de remplacer ces extraits par les sels de conicine? Ceux-ci, en effet, sont d'une altérabilité bien moindre, et devraient nécessairement produire des effets plus constants.

Atropine. — Cet alcaloïde, qui existe dans toutes les parties de la belladone, et surtout dans les feuilles, se présente à l'état de pureté sous la forme d'aiguilles très-fines, transparentes, inodores, inaltérables à l'air. Mais si ces cristaux sont abandonnés pendant un certain temps au contact de l'air et de l'eau, on les voit disparaître insensiblement et se dissoudre dans l'eau, à laquelle ils communiquent une couleur jaune. Si en ce moment on fait évaporer la liqueur en présence de l'air, il s'y développe une odeur nauséabonde, et on obtient pour résidu une masse amorphe et transparente complétement soluble dans l'eau, et qui paraît n'être que de l'atropine dans un état isomérique différent. Elle n'a en effet rien perdu de ses propriétés, et peut, par des traitements appropriés, cristalliser de nouveau et reprendre son aspect primitif.

Enfin l'émétine, que Pelletier et Magendie ont extraite du *cephælis ipecacuanha*, doit, comme les substances précédentes, être préservée avec soin de l'action de l'air. Cette substance, blanche ou jaunâtre quand elle est pure, soumise à l'influence de cet agent, s'altère en peu de temps et devient d'un brun foncé. La nature de cette altération n'est pas bien connue : elle ne paraît pas, du reste, modifier d'une manière sensible les propriétés de ce médicament.

DEUXIÈME PARTIE.

SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES FOURNIES PAR LE RÈGNE ANIMAL.

J'arrive maintenant aux produits que la pharmacie retire du règne animal, et parmi ces produits j'étudierai seulement ceux qui présentent quelque importance comme agents thérapeutiques. Je commencerai par le lait, et ce que je dirai s'appliquera plus particulièrement au lait de vache, qui est le plus commun de tous, le plus facile à se procurer, et aussi celui qui est habituellement employé aux usages pharmaceutiques.

En général le lait est composé d'eau, de lactine ou sucre de lait, de caséum, de beurre, d'une petite quantité d'albumine, de différents sels et d'une matière extractive analogue à l'*osmazôme*. Enfin on y trouve quelquefois aussi de l'acide lactique à l'état de liberté : cependant il présente le plus souvent une réaction alcaline. Tels sont, au moment de la traite, les principes constituants du lait; mais il s'opère bientôt dans sa nature des changements considérables, surtout si la température est élevée et le temps orageux. Abandonné au contact de l'air, même dans un lieu frais, il se sépare au bout de quelques heures en deux couches distinctes : la première, qui surnage, est épaisse, onctueuse et jaunâtre : on lui donne le nom de *crème;* la seconde, liquide, d'un blanc plus mat, est le *lait écrémé.* Plus tard le lait prend une réaction acide, et le caséum coagulé se sépare et vient former au-dessous de la crème une couche nouvelle, plus blanche que la première, opaque comme elle, insipide et sans viscosité : c'est le *fromage blanc.* En même temps la partie inférieure devient limpide, transparente, prend une couleur jaune verdâtre, une saveur aigrelette, et constitue en cet état le *sérum* ou *petit-lait.* A quelles causes convient-il de rapporter les différents phénomènes que nous venons d'observer?

Le lait, au moment de la traite, constitue une véritable émulsion dans laquelle la matière grasse se trouve suspendue sous forme de globules. Ce sont ces globules qui se séparent d'abord et qui, plus légers que la partie aqueuse, viennent, ainsi que nous l'avons vu, former à la surface une couche plus ou moins épaisse de crème. Plus tard la liqueur, d'alcaline qu'elle était, devient très-nettement acide, parce que le caséum contenu dans le lait, une fois altéré par le contact de l'air, se transforme en un véritable ferment et détermine alors la transformation du sucre de lait en acide lactique, ainsi que l'ont démontré les expériences de MM. Boutron et Fremy. C'est ensuite cet acide lactique qui coagule le caséum et lui fait perdre ses propriétés fermentescibles. Lorsque la fermentation s'arrête, une partie seulement du sucre de lait est transformée en acide lactique : on sait qu'en saturant cet acide à mesure qu'il se forme, on peut conserver au ferment toutes ses propriétés et rendre cette transformation complète : c'est, du reste, sur ce principe que repose la préparation de l'acide lactique. Si, au contraire, on laisse persister la réaction acide, on observe bientôt des phénomènes d'un autre ordre : le sucre de lait subit la fermentation alcoolique. Il résulte des expériences récentes de M. Hees que, dans ce cas, le sucre de lait, avant de fermenter, serait transformé en sucre de raisin sous l'influence de l'acide lactique, et que la caséine déterminerait ensuite le dédoublement de ce sucre en alcool et en acide carbonique. On sait, du reste, que les Tartares, ainsi que la plupart des peuples pasteurs de l'Asie centrale, préparent par la fermentation du lait une liqueur enivrante analogue au vin, d'où ils retirent par la distillation une eau-de-vie qui porte le nom de *rack* ou *raky*.

La fermentation alcoolique n'est pas le dernier terme de la décomposition du lait : on sait, en effet, que l'alcool contenu dans la liqueur absorbe facilement l'oxygène de l'air et se transforme en acide acétique. Scheèle, qui le premier observa ce fait, avait proposé de préparer par ce moyen du vinaigre : il aurait suffi, d'après cet illustre chimiste, d'ajouter par litre de lait une cuillerée d'alcool, pour qu'on pût obtenir, dans l'espace d'un mois, du vinaigre exempt d'acide lactique.

Examinons maintenant les différents procédés que l'on a proposés pour la conservation du lait.

Darcet a conseillé, pour empêcher le développement de l'acide lactique.

l'addition d'une petite quantité de bicarbonate de soude : suivant M. Payen, 1 millième de ce sel suffirait pour produire cet effet. On pourrait encore se servir avec avantage, suivant M. Personne, d'une solution très-diluée de soude caustique : on peut alors faire bouillir le lait sans qu'il soit exposé à *tourner*. Il est nécessaire, toutefois, de n'en ajouter qu'une très-faible quantité pour éviter l'odeur ammoniacale que le lait contracterait inévitablement par une proportion trop forte.

On a également conseillé l'ébullition : Gay-Lussac dit avoir conservé pendant plusieurs mois du lait en bon état en le faisant bouillir tous les jours pendant quelques minutes. On chasse, en effet, de cette manière l'air qu'il a pu absorber, et on élimine ainsi une des conditions indispensables à la fermentation ; mais le lait contracte pendant l'ébullition une odeur et une saveur particulières qui le font moins estimer.

M. Bétel le conserve plus facilement encore en condensant dans ce liquide, préalablement bouilli, plusieurs volumes d'acide carbonique.

On peut enfin s'opposer à la fermentation du lait en le conservant dans des vases parfaitement pleins et bouchés avec soin, dont on abaisse ensuite la température à l'aide de quelques fragments de glace.

Mais, à part ces procédés, il est encore un grand nombre d'autres moyens qu'on a successivement proposés pour la conservation du lait. Je dirai seulement quelques mots du procédé de M. de Lignac, qui paraît réunir les conditions les plus avantageuses, et qui rend le lait susceptible de résister aux longs voyages maritimes. Il consiste à prendre du lait de bonne qualité, à y ajouter environ 75 grammes de sucre par litre, et à l'évaporer dans une large bassine, de manière que la couche de lait ne dépasse pas 1 centimètre ; on agite constamment le liquide avec une spatule, jusqu'à ce qu'il soit réduit au cinquième de son volume. On l'enferme en cet état dans des boîtes cylindriques en fer-blanc, que l'on tient pendant dix minutes dans un bain d'eau bouillante, et que l'on soude ensuite avec soin. Le lait ainsi préparé se conserve indéfiniment sans subir la moindre altération.

Il résulte de ce que j'ai dit précédemment sur la facile altérabilité du lait que les médicaments dans la composition desquels entre ce liquide ne devront, autant que possible, être préparés qu'au moment de leur emploi. On sait, en effet, que le petit-lait, abandonné à lui-même, devient promptement acide, se trouble et prend une odeur de fromage qui le rend impropre

aux usages médicinaux; que les cataplasmes que l'on prépare souvent avec le lait et la mie de pain *aigrissent* en peu de temps, et qu'ainsi altérés ils ont perdu leurs propriétés émollientes, irritent les parties, et produisent un effet opposé à celui qu'on recherche.

Du beurre. — Le beurre est également un produit du lait : cette matière participe des propriétés générales des corps gras, et est, comme ceux-ci, quelquefois employée comme excipient dans la préparation des pommades.

Le beurre est composé, suivant M. Chevreul, d'oléine, de stéarine, de butyrine, de caprine, de caproïne et de capriline. Pur et récent, il est d'une couleur qui varie du blanc jaunâtre au jaune, d'une odeur douce et agréable. Exposé au contact de l'air, il rancit promptement, et toujours d'autant plus vite qu'il contient une plus grande quantité de matières caséeuses. La saveur âcre et l'odeur forte et désagréable que le beurre contracte dans ces circonstances sont dues à des acides volatils qui résultent du dédoublement de la butyrine, de la caprine, etc.

La facilité avec laquelle le beurre s'altère indique qu'on doit toujours le choisir frais, surtout quand il est destiné aux usages pharmaceutiques. Il est cependant possible de le conserver pendant quelque temps en bon état en le gardant dans une glacière et le couvrant d'un linge blanc constamment humide. On peut encore s'opposer à son altération, soit en éliminant par la fusion la caséine et l'albumine, qui agissent comme ferments et déterminent promptement sa décomposition, soit encore en empêchant l'action fermentative de ces matières de se produire : on recouvre, à cet effet, la surface du beurre d'une couche de charbon qui empêche le contact de l'air; ou bien enfin on mélange la matière grasse avec du sel marin, qui anéantit les propriétés du ferment.

Quand le beurre a ranci, il doit être rejeté de l'usage médical.

Axonge et pommades. — La graisse de porc, la seule à peu près qui soit aujourd'hui employée dans les préparations pharmaceutiques, éprouve, dans les mêmes circonstances, des altérations analogues aux précédentes; de même nature, du reste, que celles que nous avons indiquées en parlant des corps gras d'origine végétale.

Pure et récente, elle est blanche, presque inodore, d'une saveur fade, neutre aux réactifs ; exposée à l'air ou conservée dans des vases mal fermés, elle se colore en jaune, contracte une odeur forte, une saveur irritante, et rougit alors le papier de tournesol. Son altération est singulièrement favorisée par la présence de certaines matières azotées qui, en présence de l'air humide et sous l'influence d'une certaine température, y déterminent bientôt une espèce de fermentation. On est dans l'habitude de conserver en partie ces matières à l'axonge qui est réservée aux usages domestiques, parce qu'elles donnent au corps gras une saveur plus douce et une odeur plus agréable ; mais le pharmacien doit en dépouiller avec soin celle qu'il destine aux préparations pharmaceutiques, en la faisant fondre à une douce chaleur, et la passant au travers d'un linge serré. On la coule ainsi purifiée dans des pots que l'on emplit exactement, que l'on recouvre ensuite d'une feuille de parchemin, et que l'on conserve dans un lieu frais.

Les vases qui conviennent le mieux pour conserver la graisse sont ceux en faïence ou en grès non vernissés. Conservée longtemps dans des vases de cuivre, elle pourrait, suivant M. Chevallier, contenir de l'oléate et du stéarate de cuivre, qui communiquerait au corps gras une couleur verdâtre ; conservée dans des poteries vernissées, il pourrait également s'y développer des sels de plomb.

L'axonge est, comme nous l'avons dit, l'excipient le plus généralement employé dans la préparation des pommades ; quelquefois cependant, dans le but de donner plus de consistance à ces médicaments, on fait entrer dans leur composition du suif, du blanc de baleine ou de la cire.

Ces substances doivent, comme le beurre et la graisse, être conservées à l'abri du contact de l'air : sous l'influence de cet agent, le suif de mouton, qui est presque inodore quand il est pur et récent, absorbe de l'oxygène, et contracte une odeur désagréable qui rappelle un peu l'odeur de chandelle ; le blanc de baleine, qui est blanc à l'état de pureté, rancit très-rapidement et se colore en jaune ; enfin la cire jaune, qui constitue la partie solide des alvéoles des abeilles, exposée en lames minces à l'action de l'air humide et des rayons solaires, perd à la fois ses principes colorants et aromatiques, et se transforme en cire blanche. Celle-ci renferme plus d'oxygène et moins de carbone que la cire jaune. Suivant quelques auteurs

la cire jaune posséderait certaines propriétés particulières qu'on ne retrouve plus dans la cire décolorée.

Quoi qu'il en soit, les graisses, le suif, le beurre, le blanc de baleine, en éprouvant les diverses altérations dont nous venons de parler, acquièrent des propriétés irritantes, facilitent les combinaisons, et peuvent en cet état produire des effets nuisibles : ces substances doivent alors être rejetées. Quelques auteurs cependant pensent qu'on peut leur restituer leurs propriétés premières en appliquant aux corps gras altérés les moyens de purification que nous avons déjà indiqués en parlant des huiles fixes.

D'après ce que nous venons de dire sur la nature des corps gras, il est bien évident que toutes les pommades nous offriront des exemples d'altérations analogues. Les unes, en effet, résultant du mélange du corps gras avec une substance médicamenteuse difficilement altérable, n'éprouveront d'autre décomposition que celle qui provient de l'action exercée par l'air sur l'excipient, et dans ce cas les pommades seront seulement sujettes à rancir. Telles sont celles de soufre, de Tuthie, d'Autenrieth, etc.

Dans d'autres cas, au contraire, le rancissement pourra se compliquer des produits de la décomposition des substances médicamenteuses qui seront associées aux corps gras.

Telle est, par exemple, la pommade d'iodure de potassium. On sait, en effet, que cette pommade, préparée avec de l'axonge pure et récente, est parfaitement blanche, et qu'exposée pendant quelque temps à l'air ou préparée avec de l'axonge rance, elle prend une coloration jaune. Il y a déjà longtemps que M. Gallard, alors élève de Boullay, a constaté que cette coloration était due à de l'iode rendu libre par suite de la décomposition d'une partie de l'iodure, sous l'influence de l'oxygène de l'air absorbé par l'axonge; mais il est curieux que l'oxygène, qui, dans les circonstances ordinaires, exerce une action si lente sur l'iodure de potassium, détermine d'une manière si rapide, en présence de corps gras, la séparation de l'iode.

L'oxygène de l'air ne pourrait-il, quand il est absorbé par les corps gras, acquérir des propriétés particulières et se rapprocher par sa nature de ce corps que l'on a désigné sous le nom d'ozone?

On sait qu'on peut se mettre à l'abri de ce genre d'altération en ajoutant à la pommade une petite quantité de potasse caustique. Celle-ci sature l'iode à mesure qu'il devient libre.

La pommade d'iodure d'or se décompose, suivant M. Fordos, du jour au lendemain; l'iode devient libre et colore la pommade, comme précédemment.

Telles sont encore les pommades de foie de soufre et de phosphore, dans lesquelles le polysulfure d'un côté, le phosphore d'un autre, éprouvent, sous l'influence de l'air, des altérations que nous étudierons plus tard quand nous aurons à nous occuper des produits fournis par le règne minéral.

Je ne parlerai pas non plus des décompositions produites par une action chimique qui, se continuant dans certaines pommades, la pommade citrine et la pommade oxygénée, par exemple, détermine dans leur nature des changements profonds. Je ferai observer cependant que la décoloration de ces pommades doit être en partie attribuée à l'action simultanée de l'air et de la lumière qui détruit à la longue le principe colorant jaune auquel ces pommades doivent la teinte jaune qu'elles présentent lorsqu'elles sont récemment préparées.

Enfin, il est d'autres pommades dans la composition desquelles entrent des oxydes métalliques, qui perdent en vieillissant leurs propriétés et leur couleur, par la réduction lente que le corps gras fait subir aux oxydes : telles sont les pommades ophthalmiques de ***Régent*** et de ***Desault***, par exemple.

Il résulte de ce qui précède que les pommades ne devront, autant que possible, être préparées qu'au moment du besoin, et toujours en assez petite quantité pour qu'elles puissent être fréquemment renouvelées. On préférera à l'axonge pure, surtout pour les pommades facilement altérables, l'axonge ***benzinée*** ou ***populinée*** de M. Deschamps, qui est d'une conservation facile, et dont les propriétés ne sont d'ailleurs nullement modifiées par l'addition des substances conservatrices.

Les pommades, après leur préparation, doivent être placées dans des pots de porcelaine que l'on emplit exactement, que l'on recouvre d'une feuille de parchemin, de baudruche ou d'étain, et que l'on conserve ensuite dans un lieu frais. Quelques pommades, devant toutes leurs propriétés à des principes volatils, demandent à être préservées avec le plus grand soin du contact de l'air : telle est la pommade de Gondret, qui perd rapidement à l'air ses propriétés vésicantes par la volatilisation d'une partie de l'ammoniaque. Aussi est-il nécessaire, quand cette pommade est appliquée

sur une partie du corps, de la recouvrir d'une forte compresse; sans cette précaution, elle ne serait que rubéfiante ou ne produirait que très-lentement la vésication.

J'ai dit précédemment que l'axonge, destinée à la préparation des pommades, devait être choisie aussi récente que possible. La pommade mercurielle seule fait exception, et demande à être préparée avec de l'axonge rance. Celle-ci, en effet, favorise d'une manière singulière l'extinction du mercure, et sans doute aussi la formation de cette petite quantité d'oxyde de mercure à laquelle Donavan attribue toutes les propriétés de la pommade, mais dont la présence est cependant contestée par plusieurs pharmacologistes.

Du miel. — La matière sucrée contenue dans les alvéoles des abeilles porte le nom de miel. On en connaît plusieurs variétés : les plus connus sont ceux de Narbonne, du Gâtinais et de Bretagne.

Tous les miels, outre les deux variétés de sucre qui entrent dans leur composition, renferment, suivant Soubeiran, des principes colorants et odorants, un ou plusieurs acides organiques, des substances grasses, et aussi certains principes azotés qui exercent une grande influence sur la rapidité de leurs altérations; M. Guibourt a encore constaté dans certains miels la présence de la mannite; enfin, suivant M. Dubrunfaut, les miels purs et récents renfermeraient une certaine quantité de sucre de canne qui disparaîtrait plus tard sous l'influence des matières fermentescibles.

Tous les miels sont d'une nature éminemment altérable et d'une conservation d'autant plus difficile qu'ils renferment une plus grande quantité de matières étrangères; mais ce sont surtout les miels de Bretagne, toujours mêlés de couvin, qui présentent une décomposition rapide : ils éprouvent en très-peu de temps la fermentation alcoolique, chagent de nature, deviennent écumeux, et sont même susceptibles de se putréfier pendant les fortes chaleurs de l'été. Ces miels ne doivent jamais être employés aux usages pharmaceutiques.

Les miels destinés à la préparation des mellites doivent être choisis aussi purs que possible : s'ils renferment quelques matières étrangères, on doit les purifier avec soin. Il suffit souvent, lorsqu'ils sont de bonne qualité, de les liquéfier sans eau et de les couler au travers d'une étamine : une douce chaleur favorise la séparation des matières étrangères qui vien-

nent à la surface, et dont on se débarrasse facilement par la filtration. Enfin on devra donner la préférence au miel gâtinais qui n'a pas, comme le miel de Narbonne, l'inconvénient de donner des mellites susceptibles de se prendre, au bout d'un certain temps, en masses cristallines.

Les sirops préparés avec le miel constituent une série de médicaments beaucoup plus altérables que les sirops ordinaires. Ils éprouvent du reste, dans les mêmes circonstances, des altérations de même nature, et demandent pour leur conservation l'emploi des mêmes moyens que nous avons indiqués en parlant des sirops : nous n'y reviendrons pas.

Œufs. — Les œufs sont d'un usage assez fréquent en pharmacie pour que leur conservation nous présente quelque intérêt. L'altération que les œufs éprouvent sous l'influence des agents extérieurs est due sans doute à la porosité de la coquille qui, d'un côté, permet à l'eau intérieure de se dissiper, et d'un autre côté, donne accès à l'air extérieur dont la présence détermine bientôt la putréfaction de la matière albumineuse.

Tous les procédés qui ont été indiqués pour la conservation des œufs reposent sur l'élimination de l'air atmosphérique. On a conseillé successivement de les recouvrir d'une couche de sable, de cendres, de charbon pulvérisé ; mais ces matières ne s'opposent qu'imparfaitement à l'entrée de l'air et donnent des résultats peu satisfaisants. Cadet de Vaux conseillait de placer pendant quinze ou vingt secondes les œufs dans l'eau bouillante, de les essuyer avec soin et de les recouvrir comme précédemment d'une couche de charbon ou de sable. Suivant l'auteur, il se forme de cette manière une pellicule d'albumine concrète qui empêche l'entrée de l'air.

On a également proposé la gélatinisation et le vernissage des œufs; mais la couche gélatineuse ou gommeuse est sujette à se fendiller, et par suite ne remplit qu'imparfaitement le but.

Les Chinois conservent les œufs en les abandonnant dans de l'eau qui tient en dissolution un dixième de sel marin. Les œufs, d'abord plus légers que le liquide, absorbent bientôt une certaine quantité de ce dernier, deviennent plus denses et gagnent le fond du vase. En cet état ils sont d'une conservation facile.

Mais le procédé le plus généralement suivi et aussi celui qui donne les meilleurs résultats est le procédé que nous devons à M. Cadet-Gassicourt : il consiste à les tenir immergés dans un lait de chaux qui contient un léger

excès de chaux pulvérulente; celle-ci se dépose sur la coquille et en obstrue complétement les pores. Ce moyen ne réussit pas cependant pour la conservation des œufs d'autruche, circonstance qu'il faut attribuer sans doute à la forte épaisseur de la coquille.

Comme l'albumine est généralement employée à la clarification des sirops, on a proposé de conserver séparément les blancs d'œufs, en les desséchant, soit à la chaleur de l'étuve, soit à l'aide d'un courant d'air chaud. *L'albumine desséchée* n'a rien perdu de ses propriétés et peut servir aux mêmes usages que le blanc d'œuf; elle doit être conservée dans des flacons parfaitement secs et bien bouchés.

Musc et castoréum. — Nous terminerons par le musc et le castoréum ce que nous avions à dire sur les produits pharmaceutiques d'origine animale.

Ces substances, telles qu'elles nous sont livrées par le commerce, ont généralement éprouvé une altération qu'accuse facilement l'odeur plus ou moins ammoniacale qu'elles présentent. Cette altération tient principalement à ce que les marchands, dans le but d'augmenter le poids de ces substances, les exposent d'abord dans un endroit humide pour leur faire absorber de l'eau, et les conservent ensuite en cet état dans des flacons bien fermés. Dans ces circonstances l'albumine, la fibrine et la gélatine qui entrent dans la composition du musc sont décomposées et dégagent de l'ammoniaque; celle-ci, ne pouvant se dégager, réagit sur le suif contenu également dans le musc, et le convertit en une graisse acide, analogue au gras des cadavres (Guibourt).

Le castoréum se comporte à peu près de la même manière : l'albumine et la matière gélatineuse qu'il contient donnent naissance, en se décomposant, à de l'ammoniaque, et sans doute aussi à de l'acide carbonique, puisque l'ammoniaque se trouve dans le produit ainsi altéré à l'état de carbonate.

Le musc et le castoréum destinés à l'usage médical doivent toujours être choisis aussi secs que possible : l'eau qu'ils pourraient contenir favoriserait la décomposition ultérieure de ces substances et changerait de plus en plus la nature de ces médicaments.

En cet état, ils doivent être conservés dans des flacons en verre bouchés avec soin et placés dans un lieu sec.

TROISIÈME PARTIE.

SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES FOURNIES PAR LE RÈGNE ~~ANIMAL~~ minéral.

J'aurais désiré pouvoir donner à cette partie de mon travail l'étendue qu'elle comporte, élargir un peu les limites du cadre que je m'impose, établir quelques rapprochements entre les phénomènes qui s'opèrent chaque jour sous nos yeux et ceux qui s'accomplissent jusque dans les profondeurs du globe terrestre ; mais j'aurais craint de donner ainsi à mon travail, déjà long, des proportions considérables que son peu d'importance n'aurait d'ailleurs nullement justifiées. Je me bornerai donc à examiner ici les substances purement médicamenteuses qui sont modifiées d'une manière plus ou moins profonde par l'action de l'air atmosphérique.

MÉTALLOÏDES. — Parmi les métalloïdes, ceux qui demandent surtout à être préservés avec soin de l'action de cet agent sont le phosphore, l'arsenic, le brome et l'iode : ceux-ci parce qu'ils sont volatils et que l'air favorise leur vaporisation ; ceux-là parce qu'en se combinant avec l'oxygène de l'air, ils changent de nature et constituent alors des corps nouveaux, doués de propriétés différentes. On sait en effet que le phospore, en présence de l'azote, absorbe l'oxygène à la température ordinaire, se transforme d'abord en acide phosphoreux et plus tard en acide phosphorique ; que l'arsenic s'oxyde à l'air et se recouvre d'une couche grisâtre que plusieurs chimistes considèrent comme un mélange d'acide arsénieux et d'arsenic très-divisé, et qui constituerait, suivant Berzélius, un véritable oxyde d'arsenic.

Le phosphore et l'arsenic, en raison de leur facile oxydation, doivent être conservés sous l'eau non aérée, dans des vases bien pleins et bouchés avec

soin. Le phosphore doit, en outre, être mis à l'abri de la radiation solaire qui le transforme insensiblement en *phosphore rouge.*

Acides. — Parmi les acides qui résultent de la combinaison des métalloïdes avec l'oxygène ou l'hydrogène, il en est plusieurs sur lesquels l'air agit d'une manière très-sensible : nous examinerons les principaux.

Le soufre, en se combinant avec l'oxygène, forme plusieurs combinaisons, parmi lesquelles deux seulement sont employées en pharmacie : l'acide sulfureux et l'acide sulfurique.

L'acide sulfureux gazeux peut se conserver indéfiniment s'il est parfaitement sec ; en solution dans l'eau, il constitue, au contraire, un médicament d'une nature très-altérable et se transforme rapidement en acide sulfurique. On sait que c'est sur cette propriété qu'est basé l'emploi de cet acide pour prévenir la fermentation acide des liqueurs alcooliques, telles que le vin et la bière. C'est encore à cette circonstance qu'il faut attribuer la présence de l'acide sulfurique dans les eaux pluviales des grandes villes où l'on brûle beaucoup de houille : on sait, en effet, que celle-ci renferme toujours du sulfure de fer qui se décompose pendant la combustion et dégage de l'acide sulfureux ; en présence de l'eau, cet acide absorbe l'oxygène de l'air et se convertit en acide sulfurique. La solution d'acide sulfureux doit être conservée dans des flacons de petite capacité, parfaitement pleins et bouchés à l'émeri. Malgré tous les soins apportés à sa conservation, il est à peu près impossible qu'elle ne contienne quelques traces d'acide sulfurique ; il s'en forme même toujours une certaine quantité pendant sa préparation.

L'acide sulfurique, quoique moins altérable, doit néanmoins être conservé dans des vases bien fermés. Cet acide, en effet, est très-avide d'eau : exposé au contact de l'air, il en attire l'humidité, augmente de volume et de poids, en même temps que sa densité et sa force diminuent. On remarque généralement aussi que cet acide, incolore quand il est pur, prend au contact de l'air une couleur plus ou moins brune. Cette circonstance est due, comme on sait, aux matières organiques contenues dans l'air que l'acide attire d'abord et carbonise ensuite, toujours en raison de sa grande affinité pour l'eau. Il est facile de détruire cette coloration de l'acide en soumettant celui-ci à une douce chaleur : le charbon provenant des matières

organiques décompose une petite quantité d'acide sulfurique, et se transforme en acide carbonique qui se dégage en même temps que l'acide sulfureux provenant de la réduction partielle d'une certaine quantité d'acide sulfurique.

Indépendamment des combinaisons qu'il forme avec l'oxygène, le soufre s'unit à l'hydrogène, et forme l'acide sulfhydrique. Cet acide n'est employé en médecine que sous forme de dissolution aqueuse : celle-ci est d'une nature très-altérable; pour peu, en effet, qu'elle ait le contact de l'air, l'acide sulfhydrique qu'elle contient se décompose, donne naissance à de l'eau et à du soufre qui reste en suspension dans le liquide, et lui donne l'aspect louche qu'on observe. Selon M. Jacquelain, il se produirait aussi dans cette décomposition de l'acide sulfureux, et même de l'acide sulfurique : on sait, du reste, que l'acide sulfhydrique, en présence des corps poreux, se transforme facilement en acide sulfurique en absorbant l'oxygène de l'air.

Parmi les différentes combinaisons que l'azote forme avec l'oxygène, l'acide azotique est la seule qui doive nous occuper, parce qu'elle est la seule employée en pharmacie. Nous dirons cependant que le bioxyde d'azote, incolore à l'état de pureté, répand à l'air des vapeurs rutilantes, et se transforme en acide hypoazotique, qui à son tour se dédouble, en présence de l'eau, en acide azotique et en bioxyde d'azote. On sait que c'est sur cette propriété que repose la préparation de l'acide sulfurique.

Quant à l'acide azotique, il éprouve des altérations analogues à celles que nous avons fait connaître en parlant de l'acide sulfurique. Il absorbe facilement l'humidité de l'air, répand des fumées blanches et se colore souvent en jaune par la destruction des matières organiques qu'il a enlevées à l'air. Cette coloration est indépendante de celle que lui communique la lumière solaire : on sait, en effet, que celle-ci le décompose en oxygène qui se dégage et en acide hypoazotique qui se dissout dans l'acide non décomposé et le colore en jaune comme précédemment.

Cet acide doit être conservé dans des flacons en verre bouchés à l'émeri et imperméables aux rayons lumineux.

Le chlore s'unit avec l'oxygène en plusieurs proportions et forme différents acides dont aucun n'est employé en pharmacie à l'état de liberté : je dirai cependant quelques mots de l'acide hypochloreux qui, en se combinant

avec les bases alcalines, donne naissance à des produits si importants et d'un usage si répandu. Cet acide est remarquable par la grande instabilité qu'il présente : exposé au contact de l'air, il se décompose spontanément; ses deux éléments, le chlore et l'oxygène, sont mis en liberté en même temps qu'il y a formation d'une petite quantité d'acide chlorique. C'est, du reste, sur cette propriété qu'est basé, comme nous le verrons plus tard, l'emploi des hypochlorites comme désinfectants et comme décolorants.

L'acide chlorhydrique, tel qu'on l'emploie en pharmacie, est une dissolution dans l'eau de gaz acide chlorhydrique; exposée à l'air, elle répand d'épaisses fumées blanches, perd une partie de l'acide qu'elle contient et devient plus riche en parties aqueuses. On sait que c'est à la grande affinité du gaz acide chlorhydrique pour l'eau, et à la différence de tension de ces deux composés, qu'est due la formation des fumées que l'on observe. Ce phénomène n'aurait pas lieu si l'air était parfaitement sec.

Cet acide doit être conservé dans des flacons en verre bouchés à l'émeri, et non avec des bouchons en liége qui ne tarderaient pas à être détruits par le contact de l'acide.

Métaux. — Parmi les métaux, il en est peu qui n'éprouvent des altérations plus ou moins profondes sous l'influence de l'air atmosphérique : le platine, l'or et l'argent, parmi les métaux usuels, sont à peu près les seuls qui ne soient pas modifiés par la présence de cet agent.

Plusieurs, tels que le potassium et le sodium, parmi les métaux alcalins, le magnésium et le calcium, parmi les métaux alcalino-terreux, absorbent rapidement l'oxygène de l'air, que celui-ci soit sec ou qu'il soit humide, se transforment d'abord en oxydes et puis en carbonates. La plupart, au contraire, pourraient se conserver indéfiniment dans un air parfaitement sec; et ce n'est que sous l'influence de l'humidité qu'ils deviennent susceptibles d'éprouver des modifications analogues à celles que nous venons d'observer chez les métaux alcalins. On sait, par exemple, que l'oxydation du fer est déterminée tout à la fois par l'eau, l'acide carbonique et l'oxygène; que la réaction n'a pas lieu en l'absence d'un de ces corps, et qu'enfin l'action commencée par l'oxygène et l'acide carbonique, sous l'influence de l'humidité, est ensuite continuée par l'électricité : de là la rapidité avec laquelle le métal passe à l'état d'oxyde. On sait également que le zinc subit dans les mêmes circon-

stances une transformation de même nature; mais ici l'acide carbonique de l'air transforme l'oxyde, à mesure qu'il se forme, en carbonate de zinc qui forme une couche épaisse à la surface du métal et préserve de toute oxydation ultérieure les parties placées au-dessous. C'est sur ce principe que repose l'emploi du fer *galvanisé* qui reçoit dans l'industrie des applications si importantes.

C'est encore par un mode d'action semblable que le cuivre se recouvre à la longue d'une couche d'hydrocarbonate de cuivre, que le plomb se ternit, que le mercure perd son aspect brillant, se recouvre d'une couche grisâtre d'oxyde de mercure, et *fait la queue.* Enfin, pour en finir avec les métaux, parmi lesquels, du reste, quelques uns à peine sont employés aux usages de la médecine, nous dirons d'une manière générale qu'ils s'altèrent toujours d'autant plus facilement qu'ils présentent une plus grande surface à l'action de l'air, et que plusieurs même, lorsqu'ils sont dans un état de division extrême, absorbent l'oxygène avec une telle rapidité qu'ils deviennent incandescents. Ne sait-on pas, en effet, que le *fer pyrophorique* de Magnus brûle sous la forme d'étincelles brillantes lorsque, après avoir brisé l'ampoule qui le contient, on le projette dans l'air?

Donc, pour que les métaux puissent être gardés en bon état, il faut, autant que possible, les conserver en masse et les préserver de l'air humide; quelques-uns, comme le potassium, le sodium et le manganèse, sont tellement altérables, par l'oxygène même sec, qu'il est nécessaire de les conserver dans une huile non oxygénée : on emploie à cet effet l'huile de naphte ou l'huile volatile de copahu parfaitement pure.

Oxydes. — Parmi les oxydes, il en est plusieurs sur lesquels l'air agit d'une manière sensible : les uns absorbent rapidement, surtout lorsqu'ils sont hydratés, l'oxygène de l'air, et passent à un degré supérieur d'oxydation : tels sont les protoxydes de fer, d'étain, de cuivre, de manganèse, de mercure. D'autres, tels que la potasse et la soude, attirent l'humidité de l'air, tombent en déliquium, et se transforment, au bout d'un certain temps, en carbonates presque aussi déliquescents que les oxydes eux-mêmes, mais dépourvus des propriétés caustiques des hydrates de potasse et de soude.

Telles sont encore la chaux, la baryte, la magnésie, qui s'emparent

comme précédemment de l'acide carbonique et de l'humidité de l'air, se transforment en carbonates, mais ne tombent pas en déliquium.

Tels sont enfin, d'un côté, l'oxyde de zinc, qui passe lentement à l'état de carbonate; d'un autre, l'éthiops martial, dans lequel le protoxyde de fer qui existe en combinaison avec le sesquioxyde passe en partie à un degré supérieur d'oxydation.

Chlorures. — Les chlorures sont d'une nature beaucoup plus stable que les oxydes, et sont généralement d'une conservation facile. Parmi ceux qui sont solubles, il en est cependant un certain nombre qui, placés dans l'air à l'état d'humidité ordinaire, attirent cette humidité, perdent leur forme solide et tombent en déliquium; tels sont les chlorures de calcium, de fer, de zinc, d'or, d'antimoine, etc.; il peut même arriver, si l'air est très-humide, que la quantité d'eau absorbée devienne suffisante pour déterminer la décomposition du corps : on sait, en effet, que plusieurs chlorures se décomposent au contact de l'eau, donnent naissance à de l'acide chlorhydrique qui reste dans la liqueur, et à un oxyde ou à un oxychlorure qui se précipite. C'est ainsi que le chlorure d'antimoine se transforme, dans ces circonstances, en un composé insoluble que l'on connaît sous le nom de *poudre d'Algaroth*.

Mais indépendamment du mode d'action dont nous venons de parler, l'air peut encore agir chimiquement sur certains chlorures, et les décomposer : tel est le protochlorure de fer, qui, jaunâtre et volatil lorsqu'il est anhydre, absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se transforme en bichlorure jaune et en sesquioxyde de fer de couleur d'ocre rouge. On préfère, pour les usages de la médecine, le sesquichlorure qui est d'une nature beaucoup moins altérable, et qui se conserve longtemps sans se décomposer; ce chlorure est cependant très-déliquescent quand il est anhydre, et laisse précipiter à la longue, quand il est en solution dans l'eau, une poudre brune qui est de l'oxychlorure de fer.

Tel est encore le protochlorure d'étain, qui, mis en contact avec l'air humide, en absorbe l'oxygène et se transforme en bichlorure et en acide stannique : il se décompose de la même manière en présence de l'eau aérée. C'est sur sa grande affinité pour l'oxygène qu'est basé son emploi dans nos laboratoires comme désoxydant. On sait également que ce corps est employé comme mordant dans la teinture, où il sert à ramener à l'état de

protoxydes les peroxydes de fer et de manganèse fixés sur les étoffes.

Le bichlorure est remarquable par la rapidité avec laquelle il attire l'humidité de l'air : on sait qu'il se précipite alors sous forme d'une fumée excessivement épaisse, circonstance qui lui valut autrefois le nom de *liqueur fumante de Libavius.*

Iodures. — Parmi les iodures, les seuls qui nous présentent quelque intérêt dans l'étude qui nous occupe, sont l'iodure de potassium, l'iodure de fer et l'iodure de soufre.

L'iodure de potassium doit être conservé avec soin à l'abri de l'air et de l'humidité qui peuvent le modifier sensiblement dans sa constitution. Ce corps, en effet, est non-seulement déliquescent, mais il est encore altérable par l'oxygène de l'air. Celui-ci met en liberté une partie de l'iode qui colore l'iodure, en même temps que le potassium s'oxyde et se transforme à la longue en carbonate de potasse. On remarque que cette altération est beaucoup plus sensible si l'on s'est servi pour la préparation de l'iodure d'une potasse mélangée de soude : ce qui tient bien évidemment à la moins grande stabilité de l'iodure de sodium qui s'est formé dans ces circonstances.

L'iodure de fer est d'une nature beaucoup plus altérable et se décompose très-rapidement lorsqu'il est exposé au contact de l'air. Il attire, comme le précédent, l'humidité atmosphérique, et se recouvre bientôt d'une couche plus ou moins épaisse formée par une combinaison d'iodure et de sesquioxyde de fer, en même temps qu'il se développe une odeur forte due à la volatilisation d'une partie de l'iode devenu libre. L'action est beaucoup plus prononcée si l'iodure est en dissolntion dans l'eau : une partie passe alors rapidement à l'état de periodure, tandis que l'autre se précipite à l'état d'*oxido-iodure* de fer, reconnaissable à sa couleur rouge.

La grande altérabilité de ce corps indique les précautions qu'il est nécessaire d'apporter dans les préparations pharmaceutiques qui ont pour base ce composé. On s'oppose de la manière la plus avantageuse à sa décomposition en suivant le procédé de Blancard pour la préparation des pilules, celui de Dupasquier pour la préparation du sirop.

L'iodure de soufre répand à l'air une odeur forte et désagréable qu'il faut attribuer, non à la volatilisation de l'iode qui se séparerait de la com-

binaison, mais bien à celui qui se trouve toujours dans l'iodure à l'état de liberté.

Il doit néanmoins être conservé, comme les précédents, dans des vases en verre bouchés à l'émeri.

Cyanures. — Parmi les cyanures, plusieurs éprouvent, sous l'influence de l'air, des modifications qu'il est important de connaître : tel est, par exemple, le cyanure de potassium qui répand à l'air des vapeurs cyanhydriques résultant de sa décomposition par l'eau et l'acide carbonique contenus dans l'atmosphère, et se transforme finalement en carbonate de potasse ; tel est encore le ferrocyanure de fer que l'on obtient, comme on sait, par l'action du prussiate jaune sur le sulfate de fer : la couleur du précipité, d'abord jaune, passe bientôt au bleu, en même temps que le ferrocyanure se transforme en sesquicyanure, et qu'une portion de fer se sépare de la combinaison à l'état de sesquioxyde, par l'action de l'oxygène de l'air. C'est sur cette propriété qu'est basée la préparation du bleu de Prusse, dans les arts. Quand le sesquicyanure de fer est destiné aux usages de la médecine, on peut, ainsi que l'a conseillé Liebig, le traiter par l'acide chlorhydrique qui sépare le sesquioxyde de fer à l'état de perchlorure.

L'air exerce une action analogue sur le cyanoferrure de mercure. Si, en effet, on traite un sel de bioxyde de mercure par du prussiate jaune, et qu'on abandonne au contact de l'air le précipité blanc qui en résulte, et qui n'est autre chose que le ferrocyanure de mercure, celui-ci perd bientôt sa couleur et se transforme en bleu de Prusse et en cyanure de mercure.

Sulfures. — Parmi les sulfures, nous étudierons seulement les sulfures alcalins et alcalino-terreux, les sulfures de fer et le kermès, qui sont à peu près les seuls des composés de ce genre que l'air altère d'une matière sensible.

Le protosulfure de potassium en solution dans l'eau se décompose rapidement au contact de l'air, dégage de l'acide sulfhydryque, et se transforme partie en hyposulfite, partie en carbonate de potasse. Quelquefois cependant, ainsi que l'ont observé MM. Gélis et Fordos, la dissolution primitivement incolore prend une teinte jaune. Celle-ci est due à la décomposition par l'oxygène de l'air d'une partie de l'acide sulfhydrique : le soufre mis en liberté se dissout dans la liqueur et forme un polysulfure.

Le corps que l'on désigne sous le nom de *pyrophore de Gay-Lussac*, et qui est un mélange de proto et de polysulfure de potassium, de charbon et de potasse, ne doit la curieuse propriété qu'il présente de s'enflammer et de brûler avec un vif éclat, lorsqu'on le projette dans l'air, qu'à la chaleur développée d'un côté par l'oxydation du sulfure, d'un autre par l'hydratation de la potasse.

Les polysulfure de potassium, c'est-à-dire le foie de soufre qui est un trisulfure, et le sulfure de potasse liquide du Codex qui est un quintisulfure, éprouvent au contact de l'air des phénomènes d'oxydation analogues. Leurs dissolutions, d'abord jaunes, se décolorent peu à peu, et les sulfures se transforment en hyposulfites; mais dans ce cas il y a toujours précipitation de soufre, 2 équiv. pour le trisulfure, et 4 pour le quintisulfure.

Il est facile de comprendre que l'action de l'air doit être moins intense lorsqu'elle s'exerce sur ces corps à l'état solide. Dans ce cas, en effet, l'altération s'arrête à la surface, et ne modifie pas profondément la nature de ces composés. Aussi est-il avantageux de les conserver en masses, et de ne préparer leurs dissolutions aqueuses qu'au moment de leur emploi.

Ce que nous venons de dire s'applique mot pour mot aux sulfures de sodium correspondants : ceux-ci, du reste, ne sont presque jamais employés en pharmacie.

Je n'aurais pas non plus parlé du protosulfure de calcium qui donne, en se décomposant, des produits identiques à ceux du protosulfure de potassium, si je n'avais voulu rappeler ici l'explication d'un fait aujourd'hui bien simple, mais qui excita pendant longtemps la sagacité des savants. On remarque souvent que l'eau, conservée dans des vases de bois, contracte au bout de quelques jours une odeur très-prononcée d'acide sulfhydrique. Celui-ci provient des décompositions successives qu'ont éprouvées les sulfates calcaires contenus dans l'eau. On sait, en effet, que les sulfates sont d'abord réduits en sulfures sous l'influence des matières organiques du vase de bois; ce sont ensuite ces sulfures qui se décomposent au contact de l'air, et communiquent à l'eau une odeur d'œufs pourris.

Le protosulfure de fer, dont M. Mialhe a conseillé l'emploi comme contrepoison de l'acide arsénieux, s'altère très-rapidement lorsqu'il est abandonné à l'air humide, absorbe de l'oxygène et se recouvre d'une poudre blanchâtre de sulfate de fer. Enfin le bisulfure de fer, que l'on trouve très-

abondamment dans la nature, subit la même transformation, et sert, comme on le sait, à la préparation en grand du sulfate de fer.

Des sels. — L'air peut agir sur les sels de plusieurs manières différentes : tantôt agent purement mécanique, il favorise la séparation de leur eau de cristallisation, les rend efflorescents, et par suite plus riches en parties actives : tels sont le carbonate, le sulfate et le phosphate de soude, le sulfate de protoxyde de manganèse, le tartrate double d'antimoine et de potasse, le borate de soude, le sel de Seignette, etc. ; tantôt, au contraire, il leur cède l'humidité qu'il contient, les fait tomber en déliquium et diminue leur force d'action : tels sont le carbonate et l'acétate de potasse, les azotates de soude et de chaux, etc. ; tantôt, enfin, l'air agit chimiquement sur les sels par un ou plusieurs de ses principes constituants, les modifie profondément dans leur constitution, et les transforme en des corps nouveaux, doués de propriétés différentes : tels sont, par exemple, les hypochlorites de potasse, de soude et de chaux, le carbonate et le sulfate de fer.

Dans les hypochlorites, c'est l'acide carbonique de l'air qui déplace l'acide hypochloreux, lequel se décompose à son tour et dégage du chlore, ainsi que nous l'avons dit précédemment. Nous savons que c'est à ce chlore, devenu libre, que sont dues les propriétés décolorantes et désinfectantes des hypochlorites.

Quand on vient à traiter une solution de carbonate de soude par une autre solution de sulfate de fer, on obtient un précipité blanc qui est le carbonate de protoxyde de fer. Ce sel se décompose rapidement au contact de l'air, se transforme en hydrate de peroxyde de fer, et constitue, en cet état, le safran de mars apéritif de nos pharmacies. Mais quand on veut conserver au carbonate de protoxyde de fer les propriétés qui lui sont propres, on a recours à des procédés particuliers qui empêchent l'oxydation du protoxyde : c'est ainsi que dans la masse pilulaire de Vallet, le sucre qui accompagne le sel empêche celui-ci de s'altérer d'une manière sensible dans les diverses opérations auxquelles il est soumis, et que la masse ainsi protégée devient susceptible de se conserver pendant longtemps en bon état. On sait, au contraire, que dans les pilules de Blaud, où l'on ne fait intervenir aucun agent préservatif, l'altération commence pendant la

préparation même de la masse et se continue rapidement les jours suivants.

C'est par un mode d'action analogue que les cristaux de sulfate de protoxyde de fer perdent insensiblement leur transparence, deviennent ocreux et se recouvrent d'une couche de sulfate basique de sesquioxyde de fer. Ce sel est d'une nature tellement altérable qu'il est nécessaire, quand on veut le dissoudre dans l'eau, de faire préalablement bouillir celle-ci pour la priver de l'air qu'elle peut contenir, et de conserver la solution dans des vases hermétiquement fermés. Si malgré les précautions prises, on n'avait pu empêcher la formation d'une petite quantité de sous-sulfate, on le détruirait facilement en faisant bouillir la liqueur avec une lame de fer.

Il arrive fréquemment que le sulfate de zinc du commerce éprouve par son exposition à l'air des altérations de même nature que celles que nous venons d'observer. Nous savons, en effet, qu'elles sont dues à une petite quantité de sulfate de fer qui s'y trouve le plus souvent mélangée.

Eaux minérales. — Je terminerai ce que j'avais à dire sur les substances médicamenteuses qui nous sont fournies par le règne inorganique par l'étude des principales altérations qu'éprouvent les eaux minérales sous l'influence de l'air atmosphérique. Je les classerai, pour plus de simplicité, d'après les principes chimiques qui entrent dans leur composition. Nous étudierons : 1° *les eaux acidules gazeuses;* 2° *les eaux alcalines gazeuses;* 3° *les eaux ferrugineuses;* 4° *les eaux sulfureuses.*

Dans les eaux acidules gazeuses, l'air n'agit pas par ses propres éléments ; mais en diminuant la pression, il permet au gaz acide carbonique de s'échapper, et par suite modifie la nature de ces eaux : telles sont les eaux de Seltz, de Pougues, de Châteldon.

L'air agit de la même manière sur les eaux alcalines gazeuses, favorise comme précédemment la séparation de l'acide carbonique, et la soude contenue dans ces eaux reste à l'état de carbonate : telles sont les eaux de Vichy, du mont Dore, de Saint-Galmier. Si le principe minéralisateur est un carbonate calcaire, comme dans l'eau de Saint-Allyre, le bicarbonate de chaux se détruit peu à peu et finit par produire d'énormes incrustations.

Dans les eaux ferrugineuses, si le fer est à l'état de protocarbonate, celui-ci absorbe rapidement l'oxygène de l'air et se précipite à l'état d'hy-

drate de sesquioxyde; s'il est à l'état de sulfate, ce dernier s'oxyde peu à peu, se dépose en partie à l'état de sous-sulfate, et diminue par suite l'intensité thérapeutique de l'eau : telles sont les eaux de Cransac, de Passy, de Bussang.

Mais c'est surtout dans la nature des eaux minérales sulfureuses que la présence de l'air détermine des changements rapides et profonds, analogues du reste à ceux que nous avons observés dans l'étude des principaux composés du soufre.

Les principes minéralisateurs de ces eaux sont tantôt des sulfures solubles : du sulfure de calcium pour l'eau d'Enghien, du sulfure de sodium pour les eaux de Baréges, de Luchon, de Cauteretz; tantôt de l'acide sulfhydrique libre comme dans les eaux thermales d'Aix (en Savoie), de Bonnes, de Bagnols; tantôt enfin du sulfhydrate de sulfure de sodium, comme dans les eaux d'Arles.

Si c'est un sulfure alcalin, ce sulfure pourra passer successivement à l'état de polysulfure, d'hyposulfite et même de sulfate, et communiquer ainsi à l'eau sulfureuse des colorations et des troubles successifs dont l'unique cause sera due à l'altération du principe sulfuré par l'oxygène de l'air. Le sulfhydrate de monosulfure donnera encore lieu aux mêmes réactions; enfin, si l'acide sulfhydrique se trouve dans l'eau à l'état de liberté, l'oxygène de l'air s'empare de son hydrogène, forme de l'eau et précipite le soufre ou le transforme en acide sulfureux.

Mais, indépendamment des altérations que nous venons d'étudier, il en est d'autres d'une nature beaucoup plus complexe, sur lesquelles le docteur Fontan a attiré l'attention dans ces dernières années, et qui paraissent devoir être rapportées à l'action de l'air sur les matières organiques tenues en dissolution dans la plupart des eaux minérales. C'est ainsi que la matière azotée contenue dans certaines eaux sulfureuses se transforme, sous l'influence de l'oxygène de l'air, en une matière glaireuse non organisée, qui elle-même donne plus tard naissance, en présence de l'air, de la lumière, du principe sulfureux et d'une certaine température, à de véritables êtres organisés analogues aux conferves; c'est par une suite de réactions semblables qu'il se développe au milieu des eaux ferrugineuses une plante affectant des formes bien déterminées, et si bien caractérisée par sa couleur ocreuse. Des phénomènes de même nature paraissent se produire dans la

plupart des eaux minérales : ils sont trop compliqués et d'une nature encore trop peu connue pour que nous devions nous y arrêter plus longtemps.

Les eaux minérales doivent être conservées dans des bouteilles en verre exactement remplies et bouchées avec soin. Il est avantageux de les tenir dans un lieu sec et obscur, couchées horizontalement, de manière que le bouchon soit sans cesse humecté. Enfin, les eaux ferrugineuses deviennent d'une conservation beaucoup plus facile si l'on a le soin d'adapter un clou ou un fil de fer à la partie inférieure du bouchon, ainsi que cela se pratique en Allemagne.

J'aurais vivement désiré rendre ce travail un peu moins incomplet en étudiant, ainsi que je l'avais d'abord projeté, les différentes modifications que l'action de la lumière solaire apporte dans la nature de certaines substances employées en pharmacie ; mais forcé par des circonstances impérieuses de quitter incessamment Paris, le temps m'a manqué pour réunir et mettre en ordre les matériaux que j'avais recueillis.

Vu bon à imprimer.

Le Directeur de l'École de pharmacie,

BUSSY.

Permis d'imprimer,

Le Vice-Recteur,

ARTAUD.



Paris. — Imprimé par E. Thunot et Cᵉ, 26, rue Racine